

Vergleichende Analyse der Produkte aus HTC und VTC
unter besonderer Berücksichtigung
von Gärreststoff als Edukt

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik,
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades
eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von
Julian Schwark
aus
Eutin

Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzel
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Görner

Tag der mündlichen Prüfung: 11.02.2016

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Energiesysteme und Energiewirtschaft der Hochschule Ruhr West in Bottrop. Die Forschungsarbeiten wurden im Rahmen einer kooperativen Promotion zusammen mit der Universität Duisburg-Essen am Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik durchgeführt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Marcus Rehm als Leiter des Instituts der Hochschule Ruhr West möchte ich besonders danken, da er mich stets unterstützte und für mich den Rahmen geschaffen hat, der diese Promotion überhaupt erst ermöglichte. Dieser Dank gilt gleichermaßen auch Frau Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzel, meiner Betreuerin an der Universität Duisburg-Essen.

Weiterhin möchte ich Carl-Gerrit Deilmann danken, der über viele Jahre hinweg die Forschung im Bereich der vapo-thermalen Carbonisierung vorangetrieben hat und mir für meine Promotion die verfahrenstechnische Anlage sowie die analytischen Geräte zur Verfügung gestellt hat.

Der größte Dank gebührt meiner Frau Anke, ohne deren Hilfe und Unterstützung, auch wissenschaftlicher Art, sowie Geduld ich diese Arbeit niemals hätte schreiben können.

Vorwort

Der 1913 durch Bergius veröffentlichte Prozess der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) ist dazu geeignet, pflanzliche Biomasse mit einem hohen Wassergehalt in ein Produkt mit höherer Energiedichte zu konvertieren. Mit der hierdurch gewonnenen Möglichkeit des Einsatzes als Brennstoff gewinnt die Biomasse an Attraktivität.

Die vapothermale Carbonisierung (VTC) ist eine Weiterentwicklung dieses Prozesses. Der wesentliche Unterschied zur HTC besteht darin, dass der Reaktionsbehälter für die Aufheizung und Umsetzung der chemischen Prozesse nicht mit flüssigem Wasser, sondern mit Wasserdampf gefüllt wird. Hierdurch ist der Trockensubstanzgehalt des Produktes höher. Dies bietet erhebliche verfahrenstechnische Vorteile.

In dem vorliegenden Dokument wird gezeigt, dass die chemischen Reaktionen in beiden Prozesse ähnlich sind, jedoch zu Produkten mit sehr unterschiedlichen Brennstoffeigenschaften führen.

Abstract

The process, published by Bergius in 1913, of hydrothermal carbonization (HTC) is suitable to convert vegetable biomass with a high water content into a product of higher energy density. Therefore it definitely gains attractiveness as a fuel.

Vapothermal carbonization (VTC) is a further development of that process. The main difference to HTC is that the reaction vessel for heating and implementation of the chemical process is not filled with liquid water, but with water vapor. Thereby, the dry solids content of product is higher. This offers significant technical advantages.

This document will demonstrate, even though the plain chemical reactions in both processes are similar, the out coming products are different with respect to the typical characteristics of fuels.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Vorwort	V
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VII
1 Einführung.....	1
1.1 Ziel der Arbeit	4
1.2 Aufbau der Arbeit.....	5
2 Grundlagen	6
2.1 Hydrothermale Carbonisierung.....	7
2.1.1 Reaktionspfad	7
2.1.2 Stoffgruppen.....	9
2.1.3 Einfluss der Prozessparameter	11
2.1.4 Reaktionsenthalpie.....	13
2.1.5 Decarboxylierungs-, Dehydrathisierungs- sowie Demethanisierungsreaktionen.....	14
2.1.6 Funktionelle Gruppen	14
2.1.7 Trockensubstanzgehalt (TS-Gehalt)	15
2.1.8 Mineralische Anteile (Aschegehalt).....	15
2.1.9 Brennwertsteigerung	16
2.1.10 Im Vergleich zu konventionellen Brennstoffen	16
2.1.11 Optische Strukturen	17
2.1.12 Zusammenfassung.....	19
2.2 Brennstoffeigenschaften	20
2.2.1 Chemische Brennstoffeigenschaften.....	21
2.2.2 Physikalische Brennstoffeigenschaften.....	25
2.2.3 Anforderungen der Feuerungsanlage an den Brennstoff	26
2.2.4 Zusammenfassung.....	34
2.3 Versuchsstand	36
3 Durchführung	42
3.1 Analysen.....	42
3.2 Biomasseauswahl.....	44

3.3	Versuchsplan und Versuchsdurchführung	46
3.4	Temperaturprofil	49
4	Auswertung und Diskussion	56
4.1	Allgemein	56
4.1.1	Trockensubstanzgehalte	57
4.1.2	Mineralische Anteile	62
4.1.3	Flüchtige Bestandteile, C_{fix} und brennbare Bestandteile	66
4.1.4	Spurenelemente	69
4.1.5	Ascheschmelzverhalten	76
4.1.6	Brennwerte	79
4.2	Chemischer Vergleich	81
4.2.1	Massebezogener Verbleib der Hauptelemente im Feststoff	82
4.2.2	Reaktionsverlauf	84
4.2.3	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	86
4.2.4	Pyrolyse-Feldionisations-Massenspektroskopie (Py-FIMS)	94
4.3	Vergleich der optischen Strukturen	101
5	Zusammenfassung und Ausblick	103
	Literaturverzeichnis	113
	Abbildungsverzeichnis	121
	Tabellenverzeichnis	125
	Abkürzungsverzeichnis	129
	Anhang	135
	Lebenslauf	136

1 Einführung

Aufgrund menschlich verursachter Prozesse steigt der Kohlenstoffdioxidgehalt der Erdatmosphäre seit der Industrialisierung an. Mit anderen Gasen zusammen führt dies zum anthropogenen Treibhauseffekt. Derzeit ist die wichtigste Frage, ob die hieraus resultierende globale Klimaerwärmung auf eine Erhöhung der mittleren Temperatur um mehr als 2 °C verhindert werden kann. Dieser Wert wurde im „Summary for Policymakers“ [1] der Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) der Vereinten Nationen diskutiert und als Grenztemperatur definiert.

2007 legte der IPCC im fünften Sachstandsbericht dar, dass eine Begrenzung der kumulativen CO₂-Emissionen seit 1870 auf etwa 2.900 Gt CO₂ die mittlere globale Erwärmung mit einer Wahrscheinlichkeit von mehr als 66 % auf weniger als 2 °C limitiert. Da bisher ca. 1.900 Gt CO₂ emittiert wurden, ist die noch zu emittierende CO₂-Menge auf ca. 1.000 Gt CO₂ begrenzt. Auf Basis der Berechnungen verschiedener Szenarien ist die Einhaltung der Grenztemperatur bei einem nachhaltigen und verantwortungsvollen Umgang mit den vorhandenen Ressourcen möglich (siehe *Abb. 1-1*).

Für Deutschland wurde mit dem Maßnahmenpaket für das Integrierte Energie- und Klimaprogramm der Bundesregierung sowie mit dem Energiekonzept 2010 das Ziel gesetzt, die Treibhausgase bis zum Jahr 2020 gegenüber denen des Jahres 1990 um 40 % und bis zum Jahr 2050 um 80 % zu reduzieren. Unter anderem werden die Nutzung von biogenen Brennstoffen, eine Entlastung der Netze, sowie deren Flexibilität und Regelbarkeit forciert.

Die verschiedenen Prozesse zur Gewinnung regenerativer Energie aus pflanzlicher Biomasse, im Folgenden nur noch Biomasse genannt, müssen hinsichtlich ihrer Effektivität sowie unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten miteinander verglichen werden. Dabei ist die Rangfolge Nahrungsmittel, stoffliche Nutzung und energetischer Nutzung zu beachten.

In den Jahren 2012 bis 2014 wurden 22,8 % bzw. knapp 26 % der Bruttostromerzeugung aus erneuerbaren Energieträgern bereitgestellt (siehe *Tab. 1-1*). Neben den erneuerbaren Energien haben Braun- und Steinkohle mit um die 44 % einen erheblichen Anteil ausgemacht. Somit kann die Biomasse mitverbrennung bzw. das Co-Firing in bestehenden Braun- oder Steinkohlefeuerungsanlagen eine kostengünstige und schnell zu realisierende Möglichkeit darstellen, Biomasse zur Strom- bzw. Wärmeerzeugung einzusetzen [2]. Hierbei könnte das nutzbare Biomassenspektrum durch Konversion von nasser, nicht nutzbarer Biomasse zu einem energiereicheren Produkt erweitert werden. In diesem Sinne

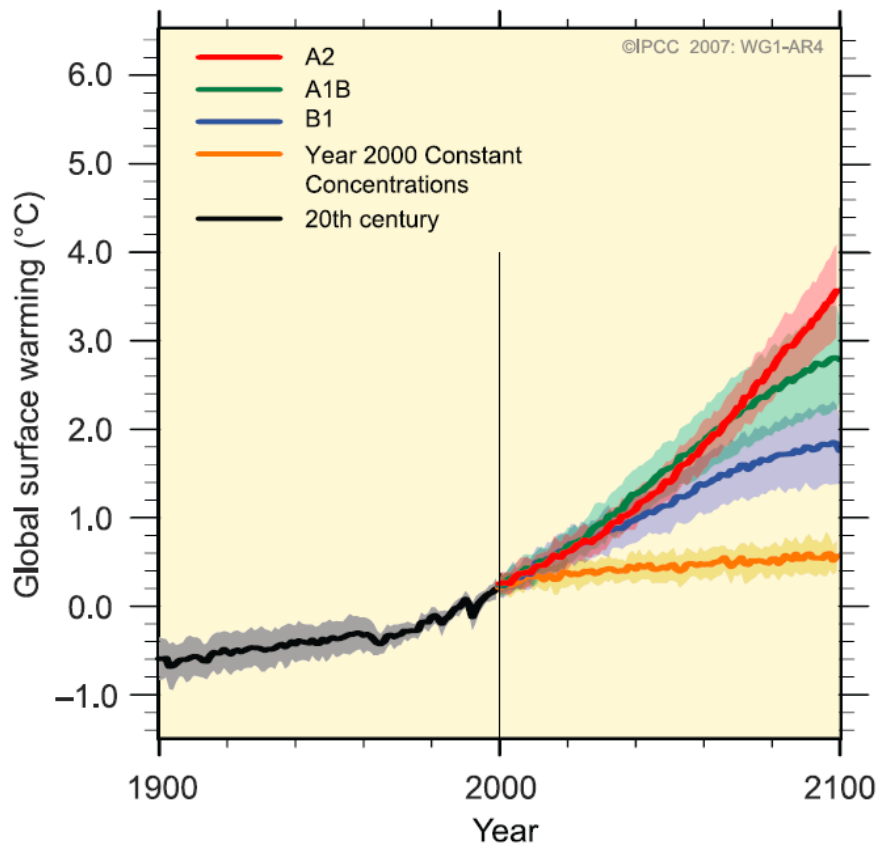


Abb. 1-1: Szenarien der globalen Erderwärmung; A2: Regionale Wirtschaftsentwicklung; A1B: Hohes Wachstum; B1: Regionale Nachhaltigkeit (entn. aus [1])

kann die Technologie der Carbonisierung komplementär zu den etablierten Verfahren einen Beitrag zum Erreichen der klimapolitischen Ziele der Bundesregierung leisten.

Bei dem Prozess der Carbonisierung handelt es sich um eine Konversionstechnologie zur Umwandlung von Biomasse in einen Brennstoff ähnlich wie Braunkohle oder Torf. In dem Prozess wird durch hydrolytische und polymerisierende Prozesse die Biomasse in einen Energieträger mit hoher Energiedichte überführt [4] (siehe Abb. 1-2). Das Produkt wird in der Fachwelt als Hydrochar oder Biokohle bezeichnet.

Erstmals wurde das Verfahren der hydrothermalen Carbonisierung von Friedrich Bergius beschrieben [4]. Bergius stellte 1913 die Bedeutung des Wassers während der HTC-Reaktion heraus [5]. Seiner Ansicht nach ist das Wasser ein chemisch nicht reagierender Stoff, der durch seine Eigenschaften direkt reaktionsbeschleunigend wirkt [5]. Heutige Untersuchungen zur Umsetzung von Biomasse laufen in einem Temperaturbereich von

Tab. 1-1: Bruttostromerzeugung Deutschland (entn. aus [3]); * vorläufige Angaben, Erzeugung aus biogenem Anteil des Hausmülls (ca. 50 %)

Energieträger	2012		2013		2014*	
	Mrd. kWh	%	Mrd. kWh	%	Mrd. kWh	%
Bruttostromerzeugung insgesamt	630,2	100	633,2	100	610,4	100
Braunkohle	160,7	25,5	160,9	25,4	156,0	25,6
Kernenergie	99,5	15,8	97,3	15,4	96,9	15,9
Steinkohle	116,4	18,5	121,7	19,2	109,9	18,0
Erdgas	76,4	12,1	67,5	10,7	58,5	9,6
Mineralölprodukte	7,6	1,2	7,2	1,1	5,0	0,8
Erneuerbare Energieträger	143,8	22,8	152,4	24,1	157,4	25,8
Windkraft	50,7	8,0	51,7	8,1	52,4	8,6
Wasserkraft	22,1	3,5	23,0	3,6	20,8	3,4
Biomasse	39,7	6,3	41,2	6,5	42,8	7,0
Photovoltaik	26,4	4,2	31,0	4,9	35,2	5,8
Hausmüll**	5,0	0,8	5,4	0,9	6,1	1,0
Übrige Energieträger	25,7	4,1	26,2	4,1	26,7	4,3

180 °C bis 250 °C ab. Der Druck hierbei wird im Wesentlichen durch den Sattedampfdruck des Wassers bestimmt. Zur Umsetzung wird ein Autoklave ohne Rührwerk verwendet.

Die bei der hydrothermalen Carbonisierung ablaufenden chemischen Reaktionen wurden seit Bergius vielfach untersucht. Die vapothermale Carbonisierung ist eine Weiterentwicklung der klassischen hydrothermalen Carbonisierung. Wesentlicher Unterschied ist, dass der Reaktionsraum mit Sattedampf anstatt mit flüssigem Wasser gefüllt wird.

Die vapothermale Carbonisierung bietet gegenüber der hydrothermalen Carbonisierung einen erheblichen verfahrenstechnischen Vorteil: Biomasse und Wasser müssen nicht aufwendig voneinander getrennt werden.

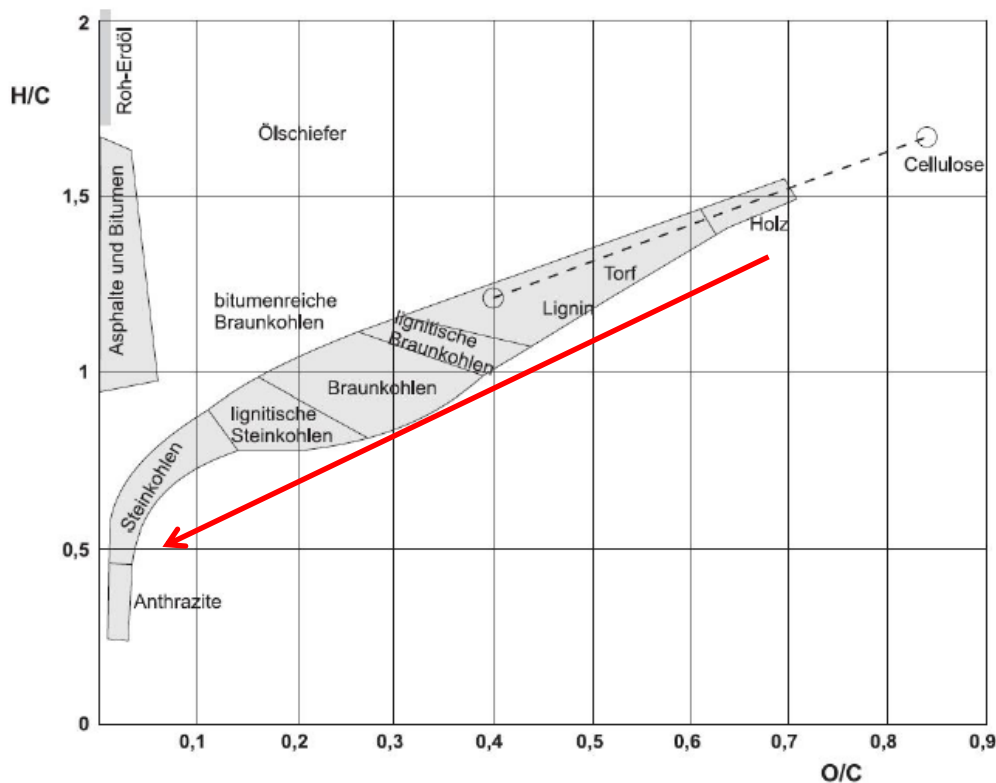


Abb. 1-2: Inkohlungsdiagramm nach van Krevelen (roter Pfeil - natürlicher Inkohlungsverlauf)

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob die beiden Prozesse zu vergleichbaren Produkten führen und es sich somit auch um die gleichen chemisch-physikalischen Prozesse handelt.

1.1 Ziel der Arbeit

In dieser Arbeit werden die Verfahren hydrothermale und vapo-thermale Carbonisierung einander gegenübergestellt und die Produkte hinsichtlich ihrer Eignung in der thermischen Verwertung beurteilt.

Fragestellung: Entsteht im Prozess der hydro- und vapo-thermalen Carbonisierung ein vergleichbares Produkt und ist dieses mit fossiler Kohle vergleichbar?

Die Arbeiten der letzten Jahre zeigen, dass sich die Biomasse in der hydrothermalen Carbonisierung, bezogen auf ihre elementare Zusammensetzung, zu einem qualitativ besseren Brennstoff umsetzt. Des Weiteren ergaben die Untersuchungen, dass die Aschezusammensetzung den der Biomasse ähnelt bzw. der Masseanteil der Asche durch

den Verbleib im Produkt zunimmt. Dies kann bei der energetischen Verwertung zu erheblichen Beeinträchtigungen und unter Umständen zu einer Verschlechterung der gesamten Brennstoffeigenschaften führen.

Die wesentlichen Biomassebestandteile Hemicellulose, Cellulose und Lignin werden in beiden Verfahren umgesetzt. Die entstehenden Produkte lassen sich nach dem Van-Krevelen-Diagramm als Braunkohle oder Torf einordnen. Hinsichtlich der brennstoffspezifischen Parameter der Produkte bestehen nach Voruntersuchungen wesentliche Unterschiede in der Aschezusammensetzung, wodurch das hiermit verbundene Ascheschmelzverhalten ebenfalls verschieden ist. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Anforderungen an die Verfahrens- und Feuerungstechnik.

1.2 Aufbau der Arbeit

Kapitel 2 werden die Grundlagen der hydrothermalen Carbonisierung dargelegt. Es werden die bekannten Reaktionen der Stoffgruppen, der Einfluss von Temperatur und Zeit auf die Reaktionen sowie die Eigenschaften der entstehenden Produkte beschrieben. Anschließend werden die allgemeinen brennstoffspezifischen Parameter aufgelistet und deren Einfluss auf die Auswahl eines Verbrennungssystems erläutert. Außerdem wird dargestellt, auf Grundlage welcher Kenntnisse und Annahmen Gärrest als Edukt für die Nutzung des entstehenden Brennstoffes ausgewählt wurde. Ebenfalls wird der Versuchsstand beschrieben.

In *Kapitel 3* werden die Versuchsdurchführung und das Temperaturprofil beschrieben, welches in beiden Verfahren in der Versuchsdurchführung genutzt wird. Es wird ausführlich erläutert, wie das Profil ausgearbeitet wurde. Es folgt die Versuchsplanung mit Auswahl der verwendeten Analysemethoden, die im nachfolgenden Kapitel beschrieben werden. Ergänzend wird die Auswertungsmatrix eingeführt und erläutert, in der sukzessiv durch die gesamte Auswertung hindurch die Ergebnisse der einzelnen Analysen gesammelt werden.

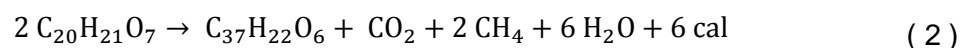
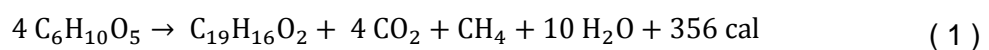
Die Ergebnisse der Analysen werden in *Kapitel 4 „Auswertung und Diskussion“* zusammengestellt. Im Anschluss erfolgt die abschließende Auswertung im Kapitel *„Zusammenfassung und Ausblick“*.

2 Grundlagen

Die Umsetzung von Biomasse in Kohle erfolgt bei der hydrothermalen Carbonisierung im Wasserbad bei Temperaturen zwischen 180 °C und 250 °C. Frühere Untersuchungen erfolgten bei höheren Temperaturen [4-6].

Erstmals wurde das Verfahren von Bergius untersucht [4]. Bergius stellte dort die Bedeutung des Wassers während der HTC-Reaktion heraus. Wasser ist seiner Ansicht nach ein chemisch nicht reagierender Stoff, der direkt reaktionsbeschleunigend wirkt [5]. Darüber hinaus wirkt das unter Druck stehende Wasser als Thermoregulator [5]. Hierbei nimmt es die während der exothermen Reaktion frei werdende Wärme auf, ohne die es zu einer lokalen Verkokung kommen würde [5].

Auf Basis von Carbonisierungsversuchen mit Löslichkeits- und Extraktionsuntersuchungen an den Reaktionsprodukten sowie der Bestimmung von molaren Massen wurden nach [6] die Reaktionsgleichung (1) für die Umsetzung von Cellulose und Gleichung (2) für Lignin aufgestellt. Die dargestellten Formeln beschreiben die Umwandlung von Lignin und Cellulose über Decarboxylierungs-, Dehydrathisierungs- sowie Demethanisierungsreaktionen unter Abgabe von Wärme hin zu einem Reaktionsendprodukt. Als Modellsubstanz wurden für Cellulose die kurzen Baumwollfasern der Samen verwendet und für Lignin chemisch vorbehandelte und feingemahlene Rückstände aus der Holzverzuckerung.



Die in *Tab. 2-1* aufgeführten Daten von Versuchen bei 340 °C verdeutlichen die Aussage, dass die Reaktion hin zu einem Endprodukt verläuft: Indikator hierfür ist, dass sich die Anteile an Kohlenstoff bzw. Wasserstoff nicht wesentlich verändern, obwohl Carbonisierungszeiten zwischen 19 und 42 Stunden gewählt wurden.

Spätere Arbeiten untersuchten den chemischen Reaktionsablauf sowie die funktionellen Gruppen des Produktes aus der hydrothermalen Carbonisierung im Vergleich zur fossilen Kohle [6, 39, 65, 73]. Beim Vergleich von fossiler und verfahrenstechnisch hergestellter Kohle wurden vergleichbare Ergebnisse für die chemische Zusammensetzung des festen Produkts ermittelt.

Tab. 2-1: Wasserstoff- (γH) und Kohlenstoffanteile (γC) der Produkte verschiedener Carbonisierungsversuche bei 340 °C und variabler Zeit (Versuche zwischen 1910 und 1913 durchgeführt; entn. aus [4])

Edukt	Temperatur [°C]	Zeit [h]	γC [%]	γH [%]
Cellulose	340	19,0	83,4	5,36
Cellulose	340	42,0	84,2	4,87
Cellulose	340	42,0	84,3	4,80
Lignin	340	30,0	83,1	5,63
Eichenholz	340	19,0	84,5	5,00
Waldmoos	340	19,0	83,1	6,05
Schachtelhalm	340	19,0	83,9	5,08

Ein weiteres Untersuchungsfeld ist der Einsatz von carbonisiertem Material im Boden [7 - 15]. Ferner gibt es Untersuchungen zur Verwertung des Prozesswassers [16] sowie zu den Reaktionen von toxischen Komponenten [17] und zur stofflichen Nutzung des Feststoffs [18 - 22, 58] beispielsweise als Adsorbens, Katalysator oder stationäre Phase in der Flüssigkeitschromatographie.

2.1 Hydrothermale Carbonisierung

2.1.1 Reaktionspfad

Die hydrothermale Carbonisierung führt zu gasförmigen, flüssigen und festen Produkten. Massenbezogen hat die Gasfraktion den geringsten Anteil [4, 6, 35, 55, 73]. Der Feststoffanteil wird mit zunehmender Temperatur verringert [6, 35, 73]. Wie in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, ergibt die Umsetzung verschiedener Biomassen eine andere Zusammensetzung des festen Produkts [9, 16, 28, 44]. Detailliertere Kenntnisse zum Reaktionspfad sind bisher für Cellulose beziehungsweise Hexosen, insbesondere Glucose, und Pentosen bekannt.

In einem ersten Schritt werden die drei wesentlichen Bestandteile der Lignocellulose mittels Hydrolyse in ihre Grundbausteine zerlegt [23, 25, 35, 38]. In folgenden Zersetzungs Vorgängen werden Zwischen- beziehungsweise Nebenprodukte wie Hydroxymethylfurfural (HMF), Furfural und niedermolekulare organische Säuren gebildet [25,

30, 43, 44, 46, 55], wobei HMF bei Verwendung von Hexosen entsteht [44, 46] und Furfural bei Pentosen [44]. Weitere Substanzen sind Fructose [25], Lävoglucosan [35], Acetonverbindungen [25, 38, 46], Aldehyde [27], Alkohole [59], Methylglyoxal [38], Phenole und Furanverbindungen [37, 43]. Weitere Substanzen sind in Spuren vorhanden [9, 43]. Im weiteren Verlauf bilden sich Aromaten, die als Feststoff zurückbleiben [9, 30, 34, 45, 46, 47, 57]. Dabei bilden sich nach Titirici aus HMF und Furfural verschiedene Feststoffe (siehe Abb. 2-1) [44]. In jedem Fall besteht die Grundstruktur der Aromaten aus Furan [26, 30, 44, 46]. Sevilla folgert aufgrund vorangegangener Untersuchungen, dass das feste Produkt bei Einsatz von Cellulose chemisch aus kleinen Clustern von kondensierten Aromaten besteht und „the oxygen in the inner part of the microspheres propably consists of less reactive groups [...], whereas the shell mainly contains more reactive/hydrophilic oxygen functionalities“ (siehe Abb. 2-2) [45]. [46] berichtet sowohl von eingebetteter Lävulinsäure als auch von Verbindungen zwischen dem Kondensat und Lävulinsäure. Ebenfalls vorhanden sind Carbonylgruppen von Aldehyden, Ketonen und Carboxylsäuren [9, 26, 34, 44]. Außerdem sind Alkylgruppen zu finden [9, 30]. Mit der Carbonisierung werden darüber hinaus die flüchtigen Bestandteile der Biomassen reduziert [9, 33]. Dazu setzen sich die flüchtigen Bestandteile nach der Carbonisierung aus Substanzen mit einem niedrigeren Siedepunkt zusammen [9].

Die Gasphase setzt sich im Wesentlichen aus Kohlenstoffdioxid zusammen [4, 6, 39, 73]. Weitere Komponenten sind Kohlenstoffmonoxid, in kleinen Mengen Wasserstoff, Methan und weitere Kohlenwasserstoffe [4, 6, 39, 73]. Bei der Umsetzung von Cellulose bildet sich außerdem Furan [26].

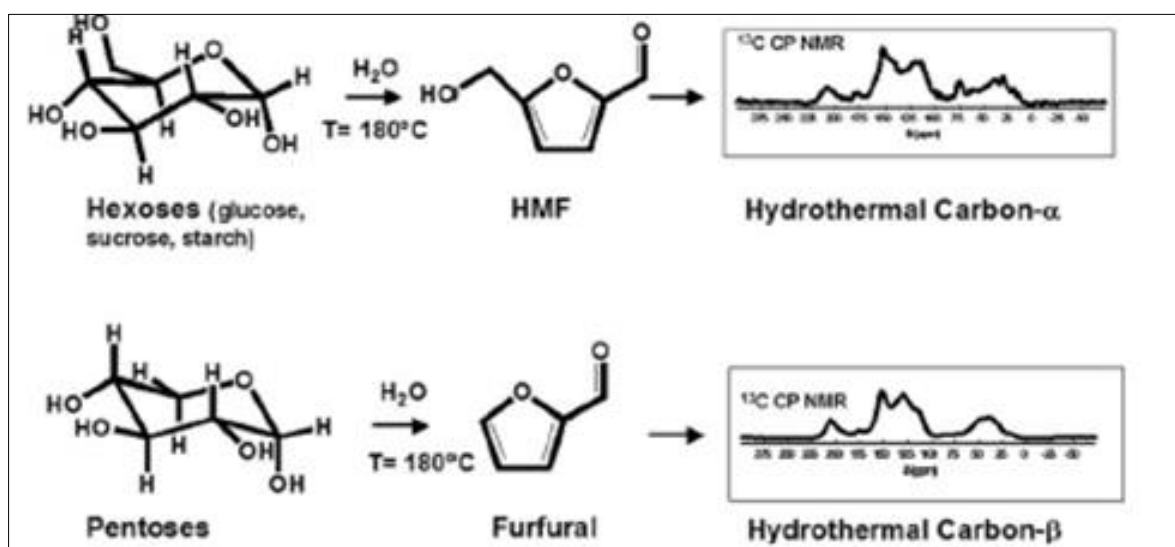


Abb. 2-1: Inkohlung von Hexose und Pentose (entn. aus [44])

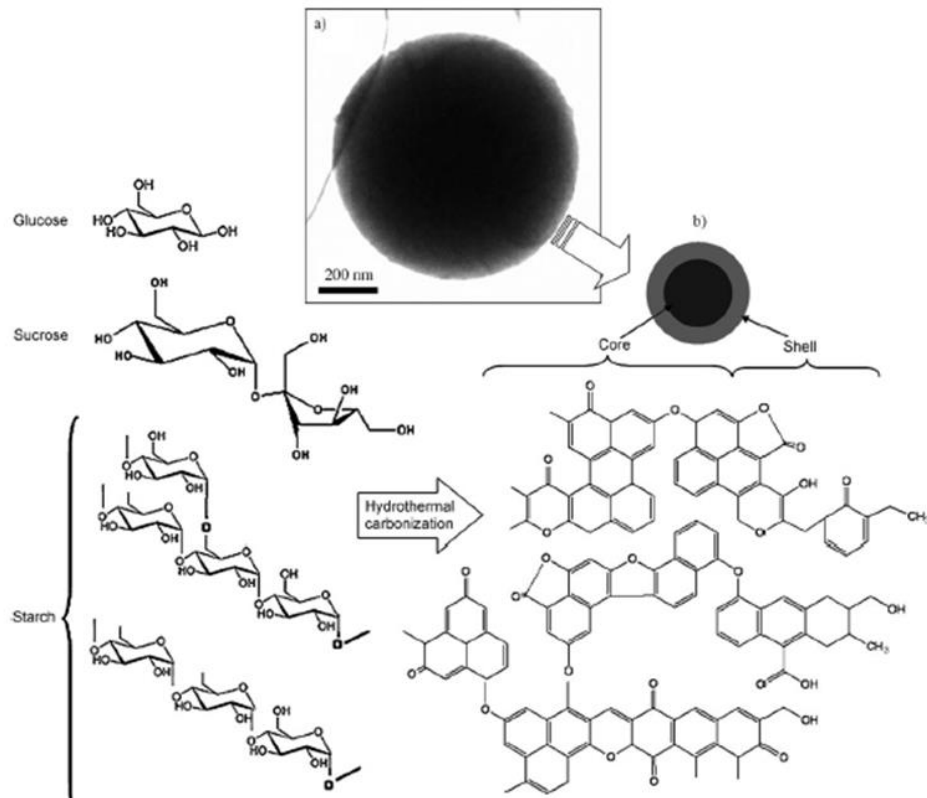


Abb. 2-2: Schematischer Verlauf der Carbonisierung von Glucose zu einer aromatischen Struktur (entn. aus [47])

2.1.2 Stoffgruppen

Biomasse setzt sich - neben den mineralischen Anteilen und Extraktstoffen sowie Wachs und Kork - im Wesentlichen aus drei Stoffgruppen zusammen: Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Der Anteil der Komponente an der gesamten organischen Substanz einer Pflanze ist verschieden. Dazu setzen sich Hemicellulose und Lignin von Pflanze zu Pflanze unterschiedlich zusammen. Außerdem tritt Cellulose in kristalliner und amorpher Struktur auf. Darüber hinaus bestehen weitere chemische Unterschiede zwischen ein- und mehrjährigen Pflanzen sowie zwischen Laub- und Nadelbäumen [23].

Grundlegende Mechanismen der ablaufenden Reaktionen sowie die Eigenschaften der Produkte der Carbonisierung wurden sowohl mit einzelnen Stoffgruppen [4-6, 18, 25, 29, 30, 34, 35, 44, 45, 73] als auch an verschiedenen Lignocellulosen [9, 16, 23, 28, 30, 32, 33, 36, 37, 73] untersucht. So wurde in [28] festgestellt, dass Cellulose und Lignin zusammen umgesetzt andere Produkte ergeben, als wenn beide Komponenten für sich umgesetzt werden. Ähnliches ermittelte [16] und [9] bei der Verwendung von verschiedenen Biomasseemischungen.

Die Reaktionstemperatur, die chemische Zusammensetzung des Eduktes und die Haltezeit haben Einfluss auf den Reaktionsfortschritt. Einen bedeutenden Einfluss auf die Temperatur, bei der die Umsetzung beginnt, haben die strukturellen Unterschiede der Stoffklassen Cellulose, Hemicellulose und Lignin sowie die Verbindungen zwischen diesen untereinander, wie die nachfolgenden Arbeiten zeigen.

Garrotte berichtet, dass die Überführung von Cellulose in Lösung vom Eingangsmaterial, dem Polymerisationsgrad, der Kristallisation und der linearen Struktur abhängt [23]. Bei Umsetzung im neutralen Medium Wasser und ohne Haltezeit reagiert Cellulose nach [29] erst bei 300 °C. Nach [30] reagiert die Cellulose der einjährigen Lignocellulose Reisstroh oberhalb von 200 °C. Für verschiedene einjährige Lignocellulosen wird in [32] 230 °C angegeben. Nach [18] reagiert amorphe, aber keine kristalline Cellulose der Lignocellulose weicher Biomasse. Bei Verwendung von Hartholz wird Cellulose ab 230 °C umgebaut [33]. Mikrokristalline Cellulose wird nach [34] und [35] oberhalb von 200 °C umgesetzt. Durch Zugabe von Essigsäure wird der Abbau von Cellulose bei Verwendung von Hartholz unterstützt [36].

In [37] wird berichtet, dass Cellulose von Maissilage bereits nach 20 Minuten Verweilzeit bei 200 °C in einem sauren Milieu reagiert. Glucose, der Grundbaustein der Cellulose, reagiert schon ab Temperaturen von 160 °C [30] bzw. 180 °C [38].

Hemicellulose wird sowohl bei Einsatz von einjährigen Lignocellulosen [32, 37] als auch von Hartholz bei 200 °C umgesetzt [33]. Die Zugabe von Essigsäure hat keinen Einfluss [36].

Ebenso wie Wachs [39, 73] ist Lignin [6, 39], auch jenes einjähriger Pflanzen [32], dem Inkohlungsprozess nur schwer zugänglich. So werden in [73] Versuche bei wenigstens 275 °C durchgeführt. Geringfügige Änderungen im Feststofftrag ergeben sich in [6] auch bei niedrigen Temperaturen und sehr langen Haltezeiten. Das Lignin von Hartholz reagiert demgegenüber nach [33] oberhalb von 200 °C schon innerhalb von 5 Minuten Haltezeit. Dagegen verändert sich das Lignin des selben Hartholzes nach [40] erst oberhalb von 230 °C bei vergleichbaren Haltezeiten. [37] berichtet sogar von zunehmenden Reaktionszeiten bei Einsatz von Maissilage. Es werden Verbindungen gebildet, deren chemischen Eigenschaften mit denen von Lignin vergleichbar sind.

Bei einem ersten Vergleich der hydrothermalen und vapo-thermalen Carbonisierung wurde nach 6 Stunden Verweilzeit bei 230 °C festgestellt, dass Cellulose bei der HTC stärker abgebaut wurde als bei der VTC [41]. Weiterführende strukturelle Untersuchungen zur Zusammensetzung oder zu den Bindungsformen im Produkt wurden nicht durchgeführt. Die Aufheizung der Biomasse erfolgte beim VTC-Versuch in [41] gegenüber dieser Arbeit ohne

Zugabe von Wasser. In dieser Arbeit wurden geringe Mengen an Wasser zur Verbesserung der Wärmeübertragung eingesetzt. (Siehe *Abschnitt 2.3*)

2.1.3 Einfluss der Prozessparameter

Die künstliche Inkohlung ist von den Prozessparametern Zeit, Temperatur, Masseanteil an Biomasse zum Gemisch aus Biomasse und Wasser, pH-Wert und der Verwendung von Salzen bzw. Metallen abhängig. Der Einfluss des Drucks auf die Reaktionen wurde nicht untersucht. Eine zusammenfassende Darstellung der Wirkung der Parameter ist in *Tabelle 2-2* gezeigt.

Wesentliche Änderungen in der Elementarzusammensetzung erfolgen zwischen einer und anderthalb Stunden Verweilzeit [26]. Der massebezogene Verbleib der Trockensubstanz im Feststoff und der Verbleib der chemisch gebundenen Energie im Feststoff weisen die größten Änderungen in den ersten 5 Minuten auf [31]. Bei Carbonisierung von Lignin über 1 Stunde nimmt der Anteil an benzollöslichen Substanzen als Indikator für Bitumen mit steigender Temperatur bis zu der Temperatur von 250 °C zu. Gleichzeitig nimmt der Kohlenstoffgehalt des Extraktes und des carbonisierten Lignins zu [50].

Mit zunehmender Temperatur werden die ablaufenden Reaktionen beschleunigt [35]. Ebenfalls steigt mit zunehmender Temperatur und Zeit der Energiegehalt des inkohlten Materials [27]. Gleichzeitig sinkt der massebezogene Verbleib der Trockensubstanz im Feststoff, und der Kohlenstoffgehalt im inkohlten Material nimmt zu [26, 27, 33, 63], wobei der Verlust mit zunehmender Zeit kleiner wird [26]. Bei Verwendung von Cellulose verringert nach [4, 5] die Erhöhung der Temperatur um 30 °C die Carbonisierungszeit um den Faktor 8.

In [47] wird für Glucose bei 240 °C schon nach einer halben Stunde eine sphärische Ausbildung von Partikeln im Carbonisierungsprodukt beobachtet. Der Durchmesser der Sphären nimmt mit der Temperatur und Zeit zu [30, 51]. [45] ermittelte weniger stark kondensierte Produkte bei Erhöhung des Masseanteils an Biomasse zu Beginn des Versuchs. In [41] wird nach 6 Stunden Reaktionszeit bei 230 °C für Gärrest von Korn sowie Stroh sowohl bei der HTC als auch bei der VTC keine Sphärenbildung beobachtet. Somit erscheint die Sphärenbildung lediglich bei Verwendung einer Substanz als Edukt stattzufinden.

Im alkalischen Bereich laufen nach [38] zunächst andere Reaktionen als im sauren Bereich ab. Durch Zugabe von Essigsäure wird der Abbau der Cellulose bei Verwendung von Weihrauchkiefer gefördert [36]. Gleichzeitig nimmt der auf die Masse bezogene Verbleib der Trockensubstanz im Feststoff ab [36]. Lignin und Hemicellulose bleiben hiervon unberührt [36]. Bei Inkohlung in Natronlauge werden Kohlenhydrate nach [52] in „mehr lösliche,

Tab. 2-2: Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die künstliche Inkohlung

Parameter	Kernaussage	Referenz
Zeit	Mit zunehmender Zeit nehmen der Inkohlungsgrad des Produktes und die Umsetzung zu	[4, 5, 9, 26, 27, 31, 33, 47, 50, 51, 63]
Temperatur	Mit steigender Reaktionstemperatur steigt der Inkohlungsgrad und die Umsetzung	[26, 27, 30, 33, 35, 50, 51, 63]
Masseanteil	Zunehmender Masseanteil an Biomasse gegenüber Wasser ergibt weniger stark kondensierte Produkte	[45]
pH-Wert	<ul style="list-style-type: none"> pH-Wert sinkt in den sauren Bereich Einfluss auf die Eigenschaften und Zusammensetzung des Produktes Selektive Reaktion der Stoffgruppen 	<p>[34, 38] [28, 36, 52]</p> <p>[36]</p>
Salze/Metallionen	<ul style="list-style-type: none"> Selektive Reaktion der Stoffgruppen <ul style="list-style-type: none"> Wirken beschleunigend 	[6, 36] [53]

dickflüssige, pechartige Bitumenstoffe“ bzw. bituminöse Kohlen [28] überführt. Gleichzeitig nimmt die Bläh- und Backfähigkeit der erhaltenen Kohlen zu, allerdings tritt diese erst ab 250 °C Umsetzungstemperatur auf [52]. Mit Zunahme des pH-Wertes nimmt der Anteil an flüchtigen Bestandteilen zu [52]. Lignin ergibt „keinen backenden Koks“ [52]. Im sauren Medium hat der pH-Wert bei Einsatz von Maissilage keinen Einfluss auf den Kohlenstoffgehalt der künstlichen Kohlen, sehr wohl aber auf den Kohlenstoffertrag [52]. Bei Versuchen im Alkalischen sinkt der pH-Wert schnell in den sauren Bereich ab [34, 38].

Durch Zugabe von Lithiumchlorid wird der Abbau von Cellulose bei Verwendung von Weihrauchkiefer gefördert [36]. Lignin und Hemicellulose bleiben demgegenüber unberührt [36]. Weiterhin ist der massebezogene Verbleib der Trockensubstanz im Feststoff gegenüber der Umsetzung in Wasser reduziert [36]. Bei Verwendung von Cellulose steigt bei Zugabe von gesättigter Kochsalzlösung die Ausbeute an inkohlttem Material bei gleichzeitiger Reduzierung der Gasproduktion, wohingegen bei Lignin keine Veränderung auftritt [6]. In [53] beschleunigten Metallionen die Reaktion von Stärke.

Der Masseanteil der flüchtigen Bestandteile am Produkt ist nach der Umsetzung verringert [9, 33]. Dazu setzen sich die flüchtigen Bestandteile nach der Carbonisierung aus Substanzen mit einem niedrigen Siedepunkt zusammen [9].

Weiterhin ist die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials für die Umsetzung relevant [9, 16, 28, 44]. Bei Einsatz von Weihrauchkiefer hat die Partikelgröße zwischen 0,88 und 1 mm bei Reaktionszeiten von bis zu 5 Minuten keinen Einfluss auf den Brennwert und den massebezogenen Verbleib der Trockensubstanz im Feststoff [31].

2.1.4 Reaktionsenthalpie

Angaben von Carbonisierungsreaktionen sind in der Literatur selten zu finden. Messungen der Reaktionsenthalpie mit einem Differenzkalorimeter ergeben Werte von etwa - 1 MJ/kg wasser- und aschefreier Cellulose beziehungsweise Glucose bei 240 °C und 210 bzw. 190 Minuten sowie einem pH-Wert von 7 und einem Feststoffanteil zu Beginn des Versuchs von 20 % [89]. Bei Einsatz von Holz mit einer Partikelgröße < 1 mm nimmt die Reaktionsenthalpie der exothermen Reaktion bei vergleichbaren Bedingungen ab (siehe Tab. 2-3). Bei Senkung des pH-Wertes auf 3 durch Einsatz von Essigsäure oder Ameisensäure ergibt sich kein signifikanter Unterschied zu den Versuchen bei pH 7. Weitere Daten beruhen auf der Berechnung der Reaktionsenthalpie nach Analyse der relevanten Stoffe. Die in [6] und [55] berechneten Werte sind gegenüber den gemessenen Werten deutlich geringer.

Tab. 2-3: Übersicht über berechnete (*) und gemessene (**) Reaktionsenthalpien der hydrothermalen Carbonisierung

Edukt	Reaktionsenthalpie [MJ/kg _{waf} ¹]	Referenz
Cellulose	- 0,002 *	[6]
Lignin	<< - 1 *	[6]
Lignocellulose	- 0,56 *	[55]
Lignocellulose	- 0,25 *	[55]
Glucose	- 1,06 **	[89]
Cellulose	- 1,07 **	[89]
Cellulose	- 1,08 **	[89]
Cellulose	- 0,86 **	[89]
Holz	- 0,76 **	[89]

¹ waf – wasser- und aschefrei

2.1.5 Decarboxylierungs-, Dehydrathisierungs- sowie Demethanisierungsreaktionen

Im Zuge der Carbonisierung werden neben dem festen Rückstand Stoffe gebildet, die in die Gasphase übergehen oder in der flüssigen Phase zu finden sind. Hierdurch verringert sich zum einen die Ausbeute an festem Rückstand [6, 26, 35, 73], zum anderen resultiert hieraus die Zunahme des Brennwertes für den verbleibenden Feststoff [26, 30, 45, 47, 59, 60].

Mit den Reaktionen wird zum Großteil Sauerstoff im Feststoff abgebaut. So reduziert sich in Abhängigkeit von den Prozessparametern der Sauerstoffgehalt von Cellulose von etwa 50 % um wenigstens 10 Prozentpunkte bei gleichzeitiger geringer Abnahme des Kohlenstoffgehalts [26, 30, 45, 47, 73]. Bei Einsatz von Holz ist die Abnahme geringer [59]. Gleichzeitig geht der Wasserstoffgehalt nur wenig zurück [26, 30, 45, 47, 73]. Er beträgt in der Cellulose weniger als 10 % [26, 30, 45, 47, 73], wodurch die Änderungen im O/C-Verhältnis größer sind als im H/C-Verhältnis. Hierdurch ergibt sich für die Carbonisierung bei Betrachtung der Edukte und Produkte im Van-Krevelen-Diagramm als wesentlicher chemischer Vorgang die Dehydratation [26, 30, 45, 47, 73]. Dasselbe gilt bei Einsatz von Stärke, anderen Zuckern sowie Lignocellulosen [16, 47, 56].

2.1.6 Funktionelle Gruppen

Funktionelle Gruppen im Carbonisat wurden in den Anfängen der HTC von Bergius in [4] und [5] sowie in weiteren Untersuchungen nachgewiesen [6, 28]. Auch neuere Arbeiten [18, 22, 44, 45, 47, 51, 57, 58] befassen sich mit diesem Thema. Prinzipiell werden die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen durch den Prozess verringert [37, 45, 47, 59]. Mit steigender Temperatur verringern sie sich weiter [30, 35, 37, 59, 60]. Hier bestehen allerdings Unterschiede zwischen den verwendeten Materialien: Bei Einsatz von Cellulose setzt nach [45] die Reduktion ab 220 °C ein und nach [34] ab 230 °C, bei Holz schon ab 200 °C. Wird dahingegen Cellulose lediglich aufgeheizt und gleich wieder abgekühlt, reagiert sie erst ab 300 °C bei gleichzeitiger Abnahme der funktionellen Gruppen [29]. Bei Einsatz von Glucose bei 240 °C und 180 °C sowie von Cellulose bei 240 °C führt die Verlängerung der Reaktionszeit zur Erhöhung des aromatisch gebundenem Kohlenstoffs bei gleichzeitiger Abnahme der Furanverbindungen [30]. Mit der Carbonisierung nimmt der Anteil an alkylich [9] und aromatisch gebundenem Kohlenstoff [9, 30, 34, 45] sowie an gesättigten C-H-Verbindungen [59, 60] zu. *Abbildung 2-3* zeigt die Veränderung der FT-IR-Spektren von Cellulose bei unterschiedlichen Temperaturen.

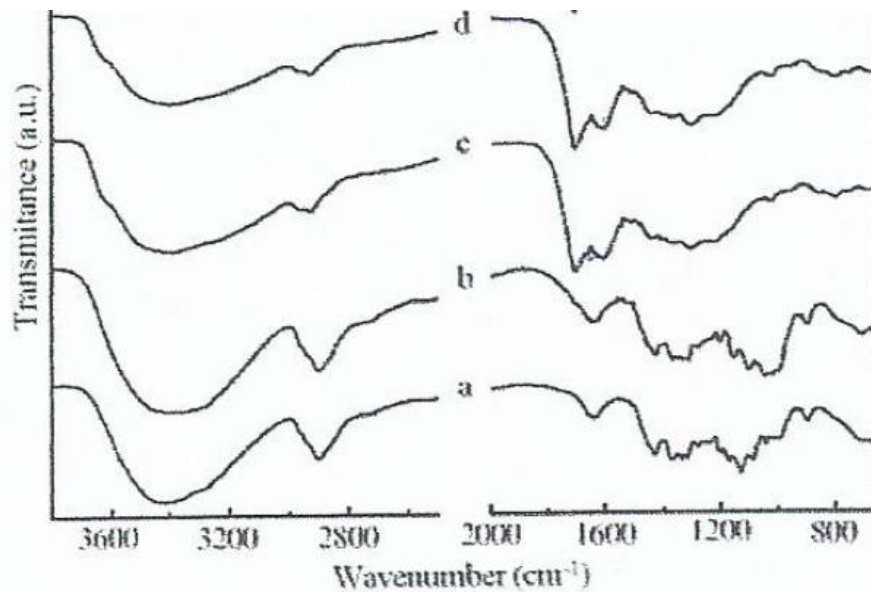


Abb. 2-3: FT-IR-Spektrum von Cellulose (a) und carbonisierter Cellulose bei 210 °C (b), 220 °C (c) und 250 °C (d) (entn. aus [45])

2.1.7 Trockensubstanzgehalt (TS-Gehalt)

Ein Vergleich des Trockensubstanzgehaltes vor und nach dem Versuch wurde bisher nicht durchgeführt. Lediglich in [61] wurden Versuche zum Entwässern des carbonisierten Materials durchgeführt. Die Versuche ahmten eine Kammerfilterpresse nach, wobei die Proben vorab mittels Saugfiltration behandelt wurden [61]. Mit dieser Methode konnten Trockensubstanzgehalte von bis zu 70 % erreicht werden [61].

2.1.8 Mineralische Anteile (Aschegehalt)

Der Gehalt an Asche ist bei einer Reaktionszeit von 5 Minuten von der Reaktionstemperatur unabhängig, allerdings nimmt die Menge der mineralischen Anteile im Feststoff mit steigender Temperatur ab [32]. Demgegenüber korreliert der Aschegehalt stark mit dem Masseverlust [32]. Für die Massen der Schwermetalle Blei und Cadmium wurde ein Zusammenhang mit dem organischen Masseverlust ermittelt [32].

Für einjährige Pflanzen wurde in [32] ein für Biomassen typischer hoher Anteil an Silicium ermittelt, der mit steigender Behandlungstemperatur zunahm. Die Gehalte von Kalium, Calcium und Magnesium nahmen gleichzeitig ab [32]. Die Gehalte bei den restlichen Elementen Natrium, Aluminium, Schwefel, Phosphor, Eisen und Chlor sind vergleichbar [32]. Demgegenüber wurde bei der Untersuchung von Olivenabfallwasser festgestellt, dass

Kalium, Calcium, Aluminium, Schwefel und Eisen in der Kohle angereichert werden [62]. Außerdem werden nach [62] Zink, Kupfer und Mangan im festen Produkt angereichert. [63] ermittelt bei Einsatz von Gärrest und Stroh mit steigender Temperatur zunehmende Phosphor- und Stickstoffgehalte im Produkt.

2.1.9 Brennwertsteigerung

Der Brennwert steigt im betrachteten Temperaturbereich von 180 °C bis 250 °C [31, 33, 34] und mit der Reaktionszeit [31, 34]. Wie groß die Steigerungen sind, hängt außerdem von der Zusammensetzung der Biomasse ab. So konnte beim Einsatz von mikrokristalliner Cellulose eine Brennwertsteigerung um 9,0 MJ/kg (wf²) bei 2 Stunden Reaktionszeit im neutralen Milieu und 230 °C Reaktionstemperatur sowie um 9,7 MJ/kg (wf) bei 10 Stunden erzielt werden [34]. Bei Einsatz von Weihrauchkiefer wurde bei 260 °C Umsetzungstemperatur schon nach wenigen Sekunden eine Brennwertsteigerung um 2 MJ/kg (wf) erreicht [31]. Bei Reaktionszeiten von 5 Minuten betrug die Steigerung sogar 7 MJ/kg (wf) [31, 33]. Die maximale Steigerung beträgt bei Kornstroh, Miscanthus, Präriegras und Reisschale [33] und vergleichbaren Parametern lediglich 3,7 MJ/kg (wf). Allerdings beträgt der Aschegehalt bei der hier verwendeten Reisschale 20 bis 30 % und senkt damit die Steigerung des Brennwertes beim Bezug auf die wasserfreie Substanz [32]. Die wasser- und aschefreie Brennwertsteigerung beträgt dahingegen 9,3 MJ/kg. Die Steigerung ist damit größer als bei der Weihrauchkiefer, die einen Aschegehalt von 0,4 % aufweist [31]. Nach Herausrechnen des Aschegehalts weist Kornstroh eine vergleichbare Steigerung wie Reisschale auf, Miscanthus kommt auf 4,8 MJ/kg und Präriegras auf 6,4 MJ/kg. Es zeigt sich damit, dass beim Vergleich von Daten der wasser- und aschefreie Brennwert herangezogen werden sollte.

2.1.10 Im Vergleich zu konventionellen Brennstoffen

Untersuchungen von [65] ergaben Ähnlichkeiten in den chemischen Eigenschaften zwischen den künstlichen und natürlichen Kohlen. So weist inkohlte Cellulose bei der Niedertemperaturverschwelung ähnliche Ausbeuten an Koks, Teer und Benzolextrakten auf wie eine Gasflammkohle der Zeche Lohberg. Die Gasausbeute ist demgegenüber mit der von junger Humuskohle vergleichbar. Bei der Hochtemperaturverschwelung bestehen ebenfalls Ähnlichkeiten mit natürlichen Kohlen: Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe bestehen zum Großteil aus Benzol, und die Teere waren schwarz und zähflüssig. Weiterhin sind bei inkohlter Cellulose die gleichen Ausbeuten an Koks, Teer und flüchtigen

² wf - wasserfrei

Kohlenwasserstoffen zu finden wie bei Steinkohle. Die Teere enthalten ebenfalls wie bei Kohlen Naphthalin und Anthracen. Physikalisch gesehen unterscheiden sich die Kohlen, da die künstliche Kohle nach der Reaktion als Suspension in Wasser vorliegt.

Untersuchungen von [52] ergaben bei Umsetzungstemperaturen von 250 °C im alkalischen Medium eine backende Kohle. Mit Erhöhung des pH-Wertes nimmt die Bläh- und Backfähigkeit der erhaltenen Kohlen zu, die Backfähigkeit tritt allerdings erst ab 250 °C Umsetzungstemperatur auf [52]. Demgegenüber ergibt Lignin „keinen backenden Koks“ [52].

In Versuchen zur Pelettierung von Weihrauchtanne nach Carbonisierung über 5 Minuten wurden ein sehr geringer Abrasionsindex von unter 0,5 % und eine Dauerhaltbarkeit von über 99 % bei allen drei untersuchten Temperaturen von 200 °C, 230 °C und 260 °C ermittelt [40]. Ebenfalls nimmt die Elastizität der Pellets mit der Umsetzungstemperatur von 260 °C zu: von 4 kN/m beim Edukt zu 11,1 kN/m beim Produkt [40]. bei einer Umsetzungstemperatur von 260 °C sinkt die Druckfestigkeit von 200 MPa beim Input auf 100 MPa [40].

Der Anteil an flüchtigen Bestandteilen sinkt mit zunehmender Temperatur [9, 33]. Außerdem setzt sich der verbleibende Anteil aus Substanzen mit einem niedrigeren Siedepunkt zusammen [9]. In zunehmend alkalischerem Milieu nimmt der Anteil an flüchtigen Bestandteilen bei Einsatz von Kohlenhydraten zu [33].

2.1.11 Optische Strukturen

Mit der Carbonisierung bildet das Produkt sich in Form von Mikrosphären aus. Der Durchmesser dieser Sphären wird durch die Reaktionszeit, Temperatur und Masseanteil des Eduktes beeinflusst und steigt, wenn diese Prozessparameter zunehmen [47, 56]. So steigt der Durchmesser von 200 über 500, 800, 1100 auf 1500 nm bei konstanter Temperatur und konstantem Masseanteil an Glucose des Gemischs aus Glucose und Wasser, wenn die Carbonisierungszeit 2, 4, 6, 8 und 10 Stunden betragen [51]. Untersuchungen mit Glucose nach 24 Stunden Reaktionszeit bei 160 °C ergaben einen Kugeldurchmesser für die Sphären von 474 nm, bei 260 °C Umsetzungstemperatur beträgt er 685 nm [30]. Bei Verwendung von Cellulose wurden dahingegen bei 160 °C keine Sphären ermittelt [30]. Ebenfalls bildeten sich keine Sphären bei Einsatz von Stroh und Gärrest sowie einer Temperatur von 230 °C über 6 Stunden aus [41]. Erst bei 220 °C begann die Sphärenbildung für Cellulose, die allerdings sehr heterogen war [30]. Wie bei Cellulose wurden auch bei Roggenstroh als Lignocellulose bei niedrigen Temperaturen keine Sphärenbildung beobachtet und bei 240 °C heterogene Strukturen [30]. Nach [56] ist die Struktur der Produkte außerdem vom Eingangsmaterial abhängig.

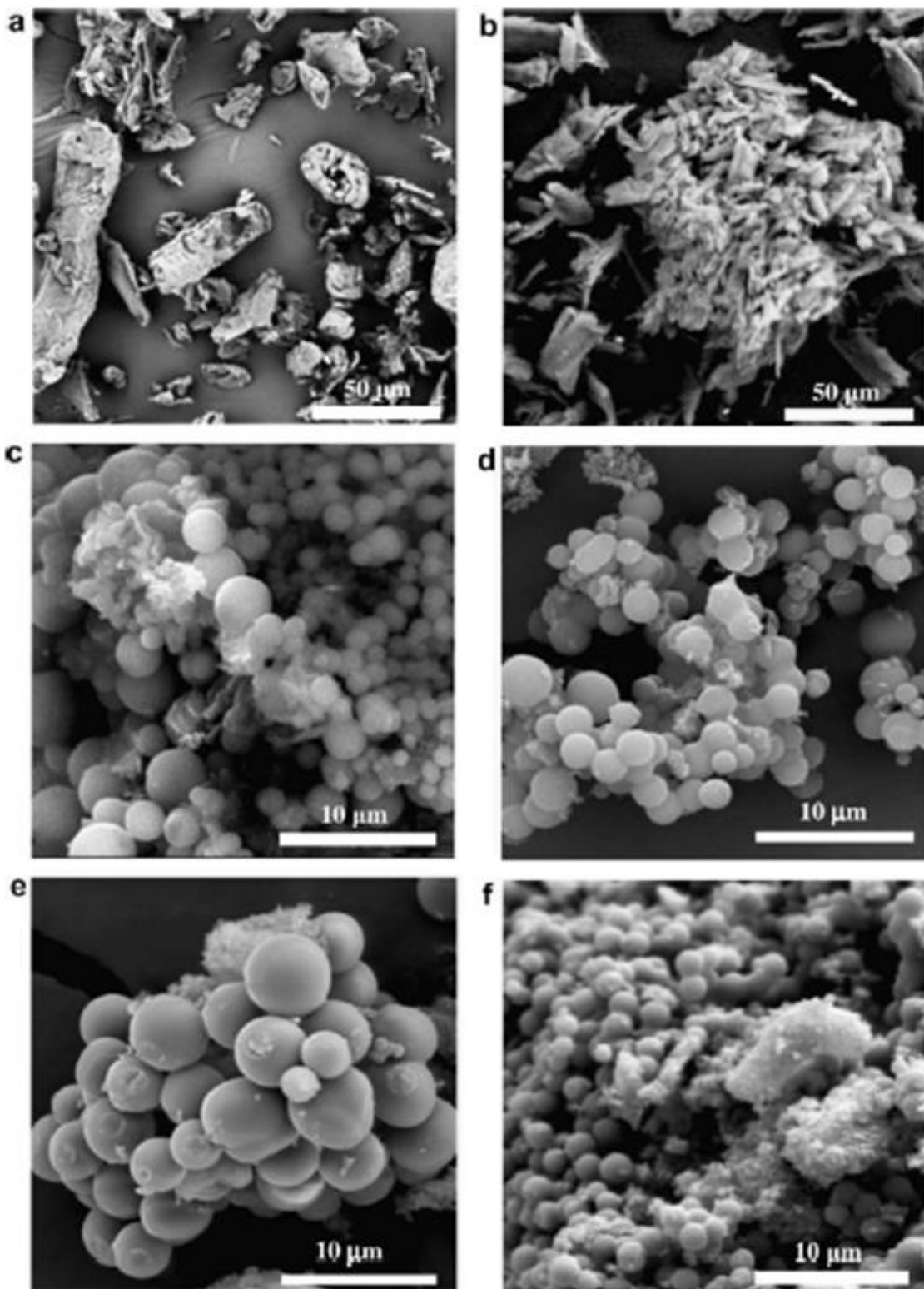


Abb. 2-4: Vollständig (c-f) und nicht vollständig (a,b) umgewandelte Cellulose: (a) Cellulose, (b) $210\text{ }^{\circ}\text{C}/40\text{ g L}^{-1}$, (c) $220\text{ }^{\circ}\text{C}/40\text{ g L}^{-1}$, (d) $230\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{g L}^{-1}$, (e) $250\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{g L}^{-1}$, (f) $250\text{ }^{\circ}\text{C}/160\text{ g L}^{-1}$ (entn. aus [45])

Abbildung 2-4 gibt den Reaktionsstand von Cellulose bei unterschiedlichen Temperaturen wieder. So besteht bei der Carbonisierungstemperatur von 210 °C eine unregelmäßige Struktur ähnlich der ursprünglichen Cellulose [45]. Demgegenüber weisen die Proben, die bei 220 °C carbonisiert wurden, überwiegend Mikrokügelchen mit einem Durchmesser im Bereich von 2 bis 10 µm auf [45]. Zwischen 210 °C und 220 °C ändert sich die Form abrupt [45].

2.1.12 Zusammenfassung

Vor allem zur Carbonisierung von Cellulose und Glucose gibt es eine Vielzahl an Ergebnissen. Etliche umfangreiche Forschungsarbeiten sind zur Umsetzung von Hemicellulose, Stärke und auch anderen Zuckern durchgeführt worden. Im Vordergrund stand vor allem der Erkenntnisgewinn zur Entwicklung neuer hochleistungsfähiger Materialien [30, 45, 47]. In diesem Zusammenhang konzentrierten sich die Untersuchungen auf Reinstoffe bei verschiedenen Prozessparametern. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts lag der Fokus auf der Verbesserung der Technologie zur Verflüssigung von Kohle [4, 6, 39, 52, 65]. Hier wurde zum besseren Verständnis der Verbindungen in Kohlen Untersuchungen zur Bildung dieser durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden vorrangig mit Reinstoffen durchgeführt. Demgegenüber wird in den neuen Forschungsarbeiten vor allem die Perspektive untersucht, die Umwelt durch neue Energieträger [16, 33, 34, 36, 40, 56, 59, 63] oder Biomassenrecycling zu schonen. Bei diesen Arbeiten wurde mit Lignocellulose gearbeitet.

Von großem Interesse für die Nutzung als Energieträger ist vor allem ein geringer Energieeinsatz bei der Vorbehandlung der Biomasse. Dabei werden der Energieeinsatz beim Prozess sowie bei nachgeschalteten Behandlungsschritten wie dem Mahlen, Trocknen und Formen betrachtet.

Um den Energieeinsatz beim Carbonisierungsvorgang an sich gering zu halten, gibt es den Ansatz, die Biomasse mit Dampf aufzuheizen [67]. Dieses Verfahren wird als vapo-thermale Carbonisierung (VTC) bezeichnet. Erste vergleichende Untersuchungen der Produkte aus der HTC und VTC sind - wie oben angeführt - von Funke durchgeführt worden [41]. Ein struktureller Vergleich der Hydrochars fehlt allerdings [41]. Darüber hinaus bestehen bei der VTC keine Erkenntnisse zu den Brennstoffeigenschaften in Abhängigkeit von den Versuchsparametern.

2.2 Brennstoffeigenschaften

Es wird heute davon ausgegangen, dass Braun- und Steinkohle durch die Carbonisierung von Torf bzw. torfähnlichen Stoffen entstanden sind. Hierbei wurde Biomasse in Form von Pflanzen durch Abschluss von der Erdatmosphäre in unterschiedlichsten biologischen, chemischen und physikalischen Bildungsmechanismen erst zu Torf und weiter zu Braun- und Steinkohle umgestetzt. Hierbei ist der Abschluss von der Erdatmosphäre unbedingt notwendig, da der Kohlenstoff jeglichen biologischen Materials unter Umgebungsluft nur für eine kurze Zeit dem natürlichen Kohlenstoffkreislauf und somit der biologischen Umsetzung durch Bakterien vorenthalten werden kann [68-71]. Dieser Luftabschluss impliziert das Vorhandensein von Wasser, welches die Biomasse umgibt [68-71].

Die brennstoffbestimmenden Eigenschaften werden im Wesentlichen durch die Art der Entstehung beeinflusst. So sind zwar der Ursprung aller Festbrennstoffe Pflanzen, die jedoch ganz unterschiedliche Brennstoffeigenschaften hervorbringen. So hängt die Zusammensetzung der fossilen Braun- und Steinkohle im Wesentlichen von der Ursprungsvegetation und den Bedingungen der Torfbildung (pH-Wert, Temperatur, Nährstoffangebot usw.) sowie den Lagerstättenbedingungen wie Temperatur, Dauer und Druck ab. Dem stehen die heutigen, nicht fossilen, festen Brennstoffen wie Holz, halmgutartige Brennstoffe und Abfälle bzw. Reststoffe aus der Forst und Landwirtschaft gegenüber [68-71].

„Für die energetische Nutzung von Biokohle als Brennstoff sind vor allem die Elementarzusammensetzung sowie die brennstoffchemischen und physikalisch-mechanischen Eigenschaften von Bedeutung. So haben zum Beispiel die Partikelgröße sowie die Form und Dichte des Brennstoffs einen direkten Einfluss auf den Transport und die Logistik. Die meisten Kenngrößen gelten auch als Merkmale für die Brennstoffqualität, da sie die thermo-chemische bzw. schadstoffbildenden Prozesse beeinflussen. Insbesondere die aschebildenden Elemente wie Si, K, Mg und Na sind hier von Interesse. Weitere wichtige Einflussgrößen sind die Energiedichte, das Abbrandverhalten, die Verbrennungstemperatur, die Rauchgasmenge usw.; die wesentlichen Parameter sind hier der Brennwert und der Wassergehalt [...].

Vergleiche der natürlichen Kohlen mit den künstlichen Kohlen zeigen, dass die chemischen Eigenschaften je nach Prozessbedingung und Edukten den der natürlichen Kohlen ähnlich sind [...]. Jedoch sind die physikalischen Eigenschaften der Braun- oder Steinkohle nicht in der Biokohle zu finden, da diese durch mechanische Einflüsse entstanden sind [...].

Das Produkt aus der Carbonisierung ist zum jetzigen Zeitpunkt kein standardisierter und genormter Brennstoff. Die Eigenschaften der Biokohle sind zudem stark abhängig von der

Prozessführung und der eingesetzten Biomasse. Daher ist eine analytische Bewertung unabdingbar. Insbesondere das Ascheschmelzverhalten und eine Betrachtung der aschebildenden Elemente könnte Aufschluss über die Eignung der Biokohle als Brennstoff im Co-Firing bzw. als Substitut für fossile Energieträger geben.

Durch die hydro- bzw. vapo-thermale Carbonisierung ist zu erwarten, dass einige dieser Punkte durch die verfahrenstechnische Betriebsführung sowie durch das Vorhandensein von Wasser während der Reaktion verbessert oder auch verschlechtert werden. Insbesondere ist zu erwarten, dass der Gehalt an wasserlöslichen Alkali- und Erdalkalimetallen gesenkt wird, wodurch die korrosiven Eigenschaften sowie das Ascheschmelzverhalten des Produktes gegenüber dem Edukt verbessert ist.“ (entn. aus [74])

Die Analytik ermöglicht den Vergleich verschiedener Brennstoffe anhand etablierter Kennzahlen bzw. Parameter; man unterscheidet chemische und physikalische Parameter.

2.2.1 Chemische Brennstoffeigenschaften

Nachfolgend werden die geläufigsten chemischen Brennstoffparameter erläutert.

Aschegehalt

Der Aschegehalt kennzeichnet den mineralischen Anteil eines Brennstoffes. Er hat Einfluss auf die Staubemissionen sowie die Rückstandsbildung in der Feuerungsanlage und deren Verwertung [75]. Es gibt verschiedene Möglichkeiten den Aschegehalt zu ermitteln, die sich in der Veraschungstemperatur unterscheiden. So werden biogene Brennstoffe heute nach DIN EN 14775 bei 550 °C und fossile Brennstoffe nach DIN 51719 bei 815 °C thermisch behandelt.

Flüchtige Bestandteile und fixer Kohlenstoff (C-fix)

Die flüchtigen Bestandteile sind ein wesentliches Auswahlkriterium für die Feuerungstechnik, da sie direkt mit der Flammenlänge zusammenhängt. Der Gehalt an flüchtigen Substanzen ist keine absolute Größe, sondern dadurch bestimmt, dass das Bestimmungsverfahren nach den in der Norm festgelegten Abläufen durchgeführt wird [75].

Der fixe Kohlenstoff ist die Gewichts Differenz zwischen der trockenen Probe und den flüchtigen Bestandteilen sowie den mineralischen Anteilen. Er bildet zusammen mit den flüchtigen Bestandteilen die brennbare Substanz.

Trockensubstanzgehalt/Wassergehalt

Der Trockensubstanzgehalt bzw. der Wassergehalt ist ein wesentlicher Indikator zur Bewertung des Heizwertes, der Lagerfähigkeit, des Brennstoffgewichts sowie der Verbrennungstemperatur [75].

Elementare Zusammensetzung

Die Elemente Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Stickstoff (N), Wasserstoff (H) und Schwefel (S) sind die wesentlichen Bestandteile eines jeden Brennstoffs. Sie haben Einfluss auf Heizwert, Brennwert, Luftbedarf sowie NO_x -, N_2O - und SO_x -Emissionen, Hochtemperaturkorrosion sowie Partikelemissionen [71, 75]. Um geringere Emissionen erreichen zu können, sind Brennstoffe mit niedrigem Gehalt an Schwefel und Stickstoff zu bevorzugen. Der Schwefelgehalt ist häufig in fossilen und Stickstoff häufig in biogenen Brennstoffen höher.

Brennwert und Heizwert

Der Heizwert und der Brennwert dienen zur Auswahl der Feuerungstechnologie. Der Heizwert beschreibt den Energieinhalt eines Brennstoffes bei bestimmten Normbedingungen. Anders als beim Heizwert ist beim Brennwert die Kondensationswärme des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes enthalten.

Chlor-Gehalt

Bei der Verbrennung von biogenen Festbrennstoffen ist bekannt, dass ein Großteil des im Brennstoff enthaltenen Chlors als gasförmige Emission von HCl und halogenorganischen Verbindungen (z.B. PCDD/PCDF) frei wird. Chlor ist außerdem mitverantwortlich für die Hochtemperaturkorrosion bzw. die Hochtemperaturchlorkorrosion. Durch Kondensation der aus dem Chlor entstandenen Verbindungen an dem im Rauchgas vorhanden Partikeln beeinflusst der Chlorgehalt die Partikelemissionen [72]. Der Chlorgehalt hat einen direkten Einfluss auf die Freisetzung von Alkaliverbindungen in die Gasphase [76]. Fluor ist wesentlich an der Bildung von HF-Emissionen beteiligt [72].

Spurenelemente, Schwermetalle und Ascheschmelzverhalten

Kalium und Natrium bspw. sind wesentliche Einflussfaktoren in Bezug auf die Hochtemperaturkorrosion. Sie bilden bei der Verbrennung Alkalichloride, die an den Rohrwänden kondensieren und zusammen mit dem im Rauchgas enthaltenen SO_2 Alkalisulfate und Cl_2 bilden. Ein Teil des Cl_2 kann nun durch die poröse Zunderschicht, die sich an der Rohrwand oder dem Wärmeübertrager ablagert, diffundieren und aufgrund des geringen Sauerstoffpartialdrucks an den Rohrwandungen zu FeCl_2 reagieren [72]. (Siehe Abb. 2-5)

Bei näherer Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Brennstoffaschen und Schlacken kann der Ca-Gehalt Aufschluss über die Bindung des Schwefels in der Asche geben [72]. Calcium hat ein hohes Vermögen, Bindungen mit Schwefel einzugehen, die als Asche anfallen, was auf der Abgasseite zu geringeren SO_2 -Emissionen führt [72, 75].

$\text{N}_2, \text{CO}_2, \text{O}_2$ $\text{SO}_2, \text{SO}_3, \text{MeCl (g)}$	Abgas	$\text{SO}_2 \quad \text{O}_2$
Sulfate/Chloride Silikate	Asche- ablagerungen	$\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \longleftrightarrow \text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{KCl}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Asche}$	äußere Oxidschicht	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeS}$	innere Oxidschicht	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4$ $3\text{Cl}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \longleftrightarrow 2\text{O}_2 + 3\text{FeCl}_2$
FeCl_2	Korrosions- front	$4\text{Cl}_2 + \text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \longleftrightarrow \text{SO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{FeCl}_2$ $\text{Cl}_2 + \text{Fe} \longleftrightarrow \text{FeCl}_2$
Stahlrohr	Rohrwand	

Abb. 2-5: Schema der Bildung einer Ascheablagerung an einem Wärmeübertrager (entn. aus [72]); g - gasförmig

Die relativ leicht flüchtigen Elemente wie Cd, Pb und Zn zählen zu den Stoffen, die den Partikelausstoß erhöhen können [72, 75]. Weiterhin ist bekannt, dass Cu und Fe die Bildung von PCDD und PCDF beeinflussen [72].

Der Anteil der Elemente N, Cl, Ca, Mg und K sind insbesondere bei halmgutartigen Biomassen im Vergleich zu anderen konventionellen Brennstoffen, aber auch Biomassebrennstoffen erhöht. Zn und Cd sind häufig in der Rinde zu finden [72].

Für das Ascheschmelzverhalten sind die Massenanteile von Calciumoxid, Magnesiumoxid und Kaliumoxid im Brennstoff von großer Bedeutung. Während Calcium- und Magnesiumoxid die Erweichungstemperatur erhöhen (= positive Auswirkung), hat Kaliumoxid die umgekehrte Wirkung (= negative Auswirkung). Somit kann von negativen und positiven Aschebildnern gesprochen werden. *Tabelle 2-4* gibt den Einfluss verschiedener Verbindungen auf das Ascheschmelzverhalten wieder. Das Ascheschmelzverhalten dient als Summenparameter zur Bewertung der Brennstoffqualität; die Auswahl der Feuerungstechnik hängt direkt von diesem Parameter ab.

Darüber hinaus sind die Masseanteile der Schwermetalle, die bei der Verbrennung i.d.R. als Asche in fester Form zurückbleiben, maßgeblich dafür, ob die Asche deponiert werden muss oder stofflich verwertet werden kann [72].

Tab. 2-4: Verbindungen und ihr Einfluss auf die Verbrennungsführung (A), Emissionen (B) und Ascheverwertung (C) [77]

Verbindung	Einfluss auf	Auswirkung
Al_2O_3 [Ma-%]	A	Erhöht Ascheschmelztemperatur, Verschmutzung, Verschlackung
CaO [Ma-%]	A	Erhöht Ascheschmelztemperatur, Hauptverbindung von Holzasche
F [Ma-%]	B	HF-Emissionen, N_2O -Emissionen
K_2O [Ma-%]	A, B, C	Erniedrigt Ascheschmelztemperatur, KCl-Emission, Korrosion, Verschmutzung, Verschlackung durch Bildung von Alkalisilikaten, Hauptascheelement von Stroh
MgO [Ma-%]	A	Erhöht Ascheschmelztemperatur
Mn [Ma-%]	C	Verwertbarkeit der Verbrennungsrückstände
Na_2O [Ma-%]	A	Erniedrigt Ascheschmelztemperatur, Korrosion, Verschmutzung, Verschlackung durch Bildung von Alkalisilikaten
Pb [Ma-%]	C	Verwertbarkeit der Verbrennungsrückstände, Emissionsgrenzwerte
SiO_2 [Ma-%]	A	Erhöht Ascheschmelztemperatur, Verschmutzung, Verschlackung, Hauptaschebildungselement (Erde)
V_2O_5 [Ma-%]	C	Verwertbarkeit der Verbrennungsrückstände
Zn [Ma-%]	C	Verwertbarkeit der Verbrennungsrückstände, Emissionsgrenzwerte

2.2.2 Physikalische Brennstoffeigenschaften

Die wichtigsten physikalischen Brennstoffeigenschaften sind:

Stückigkeit (Abmessungen, Geometrie)

Die Stückigkeit ist wesentlich für die Auswahl des mechanischen Systems und des Feuerungsanlagentyps sowie für den Aufbereitungsbedarf des Brennstoffs. Die Abmessungen (Länge, Breite und Höhe der Brennstoffstücke) sowie die Angabe der Geometrie sind hierbei wichtige Parameter [71, 75].

Größenverteilung

Durch die Größenverteilung lassen sich Störungen in Förderelementen, die Rieselfähigkeit, die Neigung zur Brückenbildung, die Belüftungs- und Trocknungseigenschaften sowie die Neigung zur Staubentwicklung abschätzen und ggf. beeinflussen [71, 75]. In der Regel wird eine möglichst homogene Fraktion angestrebt, da so die Feuerungsanlage sowie die dazu gehörige Verfahrenstechnik am besten an den Brennstoff adaptiert werden kann und somit Störungen vermieden werden können.

Neigung zur Brückenbildung

Die Rieselfähigkeit als Gegenteil zur Neigung von Brückenbildung wird benötigt, um die Lagerung des Materials so zu gestalten, dass bei Materialförderung ein störungsfreier Betrieb erwartet werden kann [75].

Schütt- bzw. Lagerdichte

Die Schütt- bzw. Lagerdichten sind insbesondere dazu geeignet, logistische Größen und Bauteile wie Lager- und Transportaufwendungen, Leistung der Förderelemente und Vorratsbehältergrößen auszulegen und hinsichtlich wirtschaftlicher Gesichtspunkte zu beurteilen [75].

Rohdichte (Teilchendichte)

Die Rohdichte hat einen direkten Einfluss auf die Schütt- und Lagerdichte sowie die pneumatische Fördereigenschaften und Brenneigenschaften wie beispielsweise auf die spezifische Wärmeleitfähigkeit und die Entgasungsrate [75].

Abriebfestigkeit

Die Abriebfestigkeit gibt Aufschluss über die Neigung eines Brennstoffes, bei mechanischer Beanspruchung wie beispielsweise beim Transport oder bei der Umlagerung Feinanteil zu bilden. Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf die Art des Brennstofftransports, sowie die Gefahren der Staubentwicklung und Entmischung mit den hieraus zu ergreifenden Maßnahmen im Bereich des Brand- und Explosionsschutzes ableiten [75].

2.2.3 Anforderungen der Feuerungsanlage an den Brennstoff³

Im Laufe der vergangenen Jahrhunderte hat sich die thermische Nutzung wie Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung an den zu verwendenden Brennstoff angepasst. Für die Biokohle ergeben sich zwei Möglichkeiten zur Nutzung als Brennstoff. Erstens kann die Biokohle in bestehenden Feuerungsanlagen mitverbrannt werden. Hierbei sollte sie dem eingesetzten Brennstoff, insbesondere hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, ähnlich sein. Die zweite Möglichkeit besteht darin, explizit Feuerungsanlagen für den Einsatz von Biokohle zu entwickeln, die den Brennstoff optimal nutzen. Allerdings erscheint eine Nutzung als Monobrennstoff nicht realistisch, da die Menge der Biomassereststoffe und damit auch der Biokohlemenge begrenzt ist.

Zur Nutzung biogener Reststoffe wurden in der nahen Vergangenheit beispielsweise folgende Technologien entwickelt:

- **Biogas:** Durch den mikrobiellen Abbau organischer Substanzen von z.B. Gülle, Pflanzenbestandteilen sowie Rest- und Abfallstoffen entsteht ein niederkalorisches Gas [78].
- **Biomassevergasung:** Mittels thermo-chemischer Prozesse wird ein biogener Festbrennstoff unter Wärmeeinwirkung und Zuführung eines Vergasungsmittels in einen neuen gasförmigen, synthetischen Sekundärbrennstoff umgesetzt [78].
- **Dampfturbine:** In diesem Fall wird die Biomasse verbrannt und die Wärme in einem konventionellen Rankine-Wasser-Dampf-Prozess zur Erhitzung und Verdampfung des Wassers verwendet. Die Energie der Biomasse wird dann in der Dampfturbine über den Generator in elektrische Energie umgesetzt [78].
- **Dampfschraubenmotor:** Wie bei der Dampfturbine wird der Rankine-Wasser-Dampf-Prozess genutzt. Allerdings kommt statt einer Turbine ein Schraubenmotor zum Einsatz. In diesem entspannt der Dampf. Der Schraubenmotor treibt wiederum einen Generator zur Erzeugung von Strom an [78]. Die Motoren stellen somit einen umgekehrten Schraubenkolbenkompressor dar [72].
- **Organic Rankine Cycle Technologie:** Diese Technologie basiert ebenfalls auf dem Wasser-Dampf-Prozess. Anstelle von Wasser wird jedoch ein organisches Arbeitsmedium wie Iso-Pentan, Iso-Oktan, Toluol oder Silikonöl als Arbeitsmittel verwendet [78]. Da sie eine niedrigere Verdampfungstemperatur als Wasser besitzen,

³ Dieser Abschnitt wurde vorab in [94] veröffentlicht.

eignen sich diese Kohlenwasserstoffe besonders gut für den Einsatz in Niedertemperaturprozessen [78].

- **Stirlingmotor:** Beim Stirlingmotor wird anders als in den oben beschriebenen Verfahren die Energie nicht in einem kontinuierlichen, sondern einem diskontinuierlichen Verfahren umgesetzt. Eine konstante Menge eines eingeschlossenen Gases expandiert aufgrund der durch die Verbrennung bereitgestellten Wärme [78].

Für die Nutzung von Biokohle als Brennstoff selbst ist zunächst das Co-firing in Braun- und Steinkohlefeuerungsanlagen oder die Nutzung in Biomassefeuerungsanlagen bzw. -vergasungsanlagen am wahrscheinlichsten. Diese werden im Nachfolgenden näher betrachtet.

Biomassevergasung

Bei der Biomassevergasung wird Biomasse durch Zuführung eines Vergasungsmittels teilverbrannt. Als Vergasungsmittel kann Luft, reiner Luftsauerstoff, Wasserstoff und auch Kohlendioxid verwendet werden. Aus Kostengründen wird meistens Luft verwendet. Durch thermische Aufspaltung und Oxidation entsteht ein synthetisches Produktgas. Als Restprodukte fallen je nach Prozessführung Holzkohle und Asche in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander an. Das Produktgas besteht in Abhängigkeit von dem Vergasungsmittel aus Wasserdampf, Methan, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Stickstoff.

Durch dieses Verfahren lässt sich ein Festbrennstoff in einen gasförmigen Sekundärbrennstoff umwandeln. Dieser kann sowohl in kombinierten Strom- und Wärmeerzeugungsanlagen, als gasförmiger Kraft- und Treibstoff oder als Synthesegas für die chemische Synthese eingesetzt werden.

In den meisten bestehenden Anlagen (siehe *Tab. 2-5*) wird Holz verwendet, da seine Zusammensetzung homogen ist im Vergleich zu anderen Biomassen. In Versuchsanlagen werden aber auch andere Biomassen mit verschiedenen Erfolgen eingesetzt. Zu den genutzten Biomassen zählen beispielsweise Energiegräser, Strohsorten, Kaffee- und Kakaoschalen [75, 78].

Die Vergasung ist eine bewährte Technologie. So wird fossile Kohle in bestehenden Kohlekraftwerken schon lange vergast. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung von Kohle und Biomasse sind aber Adaptionen in den bestehenden Verfahren notwendig. Folgende grundsätzliche Verfahren finden Einsatz in der heutigen Industrie: Festbettvergaser, Wirbelschichtvergasung, Flugstromvergasung und Vergasung im Wasser.

Tab. 2-5: Übersicht über Hersteller von Biomassevergasungsanlagen sowie den Leistungsbereich der Anlagen

Hersteller	Leistungsbereich thermisch [kW]	Leistungsbereich elektrisch [kW]	Festbrennstoff- bedarf [kg/h]
Ligento Green Power	200-250	120-150	130
Burkhardt GmbH	270	180	110
REPOTEC	14.300	5.000	6.300
Spanner Re ² GmbH	80 /120	30 /45	n.a.
Bioenergie Systems N.V.	230	240	n.a.
CLEANGAS GmbH	430	250	280
KOPF SynGas GmbH	950	560	n.a.
Kuntschar Energieerzeug.	230-270	100-200	100-200
Holzvergaser System Werner	550	300	210

Bei der **Festbettvergasung** wird die Biomasse meistens von oben in den Vergaser eingegeben und liegt dort während des Vorgangs als Schüttung vor, die vom Verbrennungsmittel und der Gasströmung nicht bewegt wird. Die Reste der Biomasse (Holzkohle und Asche) werden dem Reaktor meistens unten entnommen. Bei dieser Vergasungsart bilden sich in dem Reaktor räumlich deutlich unterschiedliche Zonen aus: Trocknungs-, Pyrolyse-, Oxidations- und Reduktionszone. Der Brennstoffpartikel durchläuft die Zonen in der genannten Reihenfolge meist von oben nach unten. Hierdurch ergeben sich relativ lange Verweilzeiten im Reaktor. Je nachdem, wie der Gasstrom in Abhängigkeit zum Brennstoff geführt wird, werden in Gleich-, Gegen- und Kreuzstromvergaser unterschieden.

Bei dem **Wirbelschichtvergaser** werden die Brennstoffpartikel in einem vom Vergasungsmittel und gegebenenfalls einem Trägergas aufgewirbelten Bett aus feinem Sand vergast. Der feine Sand ist meist Quarzsand. Bei dem Trägergas handelt es sich z.B. um das rezirkulierende Produktgas. Der Anteil des Brennstoffes im Wirbelbett beträgt in der Regel nur ca. 5 bis 10 Ma.-%. Des Weiteren wird bei diesem Vergasertyp mit viel höheren Geschwindigkeiten gearbeitet. Die Verweilzeit des Brennstoffpartikels im Reaktor ist aus diesem Grund um einiges kürzer als im Festbettvergaser. Demgegenüber kommt es bei dieser Vergasungsart zu einer intensiveren Mischung und Wärmeübertragung zwischen

Bettmaterial und eingebrachter Biomasse. Dadurch bilden sich kaum unterscheidbare Reaktionszonen aus. Die Vorgänge der Trocknung, Pyrolyse, Oxidation und Reduktion verlaufen quasi nebeneinander ab. Durch die Einstellung des Luft-Biomasse-Verhältnisses kann die Temperatur in der Wirbelschicht relativ gut geregelt werden.

Die **Flugstromvergasung** und die **Vergasung im Wasser** finden zurzeit nur in großen zentralen Anlagen Anwendung bzw. befinden sich noch im Entwicklungsstadium [78].

Nach [80] kann die „Anzahl der Anlagen, die von Entwicklern, Herstellern oder Anbietern seit dem EEG in der Fassung von 2004 mit dem Ziel der Stromeinspeisung betrieben wurden, [...] nach einer Evaluierung [durch das DBFZ] Anfang 2011 auf 84 eingegrenzt werden [(siehe Tab. 2-6)]. [...] Der wesentliche Anlagenzubau fand entgegen aller ökonomischen Erwartungen im elektrischen Leistungsbereich $< 1 \text{ MW}_{\text{el}}$ und dabei besonders im Leistungsbereich $< 150 \text{ kW}_{\text{el}}$ statt. [...] Die sinkende Anlagenleistung von 2008 auf 2010 bei steigender Anlagenanzahl lässt vermuten, dass gerade größere Anlagen ihren Betrieb aus wahrscheinlich technisch-ökonomischen Gründen eingestellt haben.“ Nach [80] ist weiterhin „davon auszugehen, dass ohne Einbeziehung der Forschungseinrichtungen an mind. 75 unterschiedlichen technischen Lösungen/Fabrikaten [...] gearbeitet wird“. In diesem Zusammenhang ist von einer nicht ausgereiften Technologie auszugehen. Aus diesem Grund wird diese Technologie im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Verbrennung

Zur Auswahl einer geeigneten Feuerungstechnik für die Verbrennung von Biokohle lässt sich keine allgemeingültige Aussage treffen. Die Komponenten Brennstoff, Feuerung und entstehende Produkte stehen in einer untrennbaren Wechselbeziehung. Außerdem wirken sich rechtliche und wirtschaftliche Aspekte aus.

Tab. 2-6: „Entwicklung des Anlagenbestandes von Holzvergasungsanlagen in Deutschland“ [80]

	Mit dem Ziel der Stromeinspeisung betriebene Anlagen [Stk.]	Installierte elektrische Leistung [MW_{el}]
12/2008	62	7,4
12/2009	73	7,1
12/2010	84	6,7

Abbildung 2-6 gibt einen Überblick über die verfügbare Technik im Feuerungsanlagenbereich und deren Anforderungen an den Brennstoff. Insbesondere die Schubbodenfeuerung ohne Rost sowie die Unterschubfeuerung bei einer wassergekühlten Brennmulde eignen sich für die Verfeuerung von aschereichen Brennstoffen [75].

Hierbei handelt es sich um Feuerungsanlagen, die in Deutschland nach der Ersten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen - 1. BImSchV) oder der Technischen Anlage-Luft (TA-Luft) genehmigt und betrieben werden. Dies bringt bzgl. des Brennstoffs Schwierigkeiten mit sich, da Biokohle derzeit kein genormter und ein aus Sicht der Verordnungen unbekannter Brennstoff ist. Aus diesem Grund müssten innerhalb dieser Anlagenklasse für den Betrieb mit Biokohle Ausnahmegenehmigungen erteilt werden. Solche Genehmigungen sind sehr komplex, sodass ihre Beantragung bzw. ihre Erteilung unterbleibt, was den breiteren Einsatz von Biokohle verhindert.

Co-firing

Beim Co-firing wird ein Teil des konventionellen Brennstoffs Stein- oder Braunkohle durch die Beimischung biogener Brennstoffe oder Reststoffe substituiert. Hierfür gibt es Betriebserfahrungen mit Wirbel- und Staubfeuerungsanlagen. Wichtig für den Grad der Zumischung ist, dass die Feuerungsanlagen sowie die Förderung und die Abgasreinigungsanlagen in ihrem Betrieb und der Standzeit nicht beeinflusst werden, um die Betriebssicherheit zu gewährleisten. Es dürfen keine Korrosionen oder Emissionsprobleme durch das Co-firing auftreten. Aus Sicht des Betreibers müssen darüber hinaus wirtschaftliche Vorteile beispielsweise durch eingesparte CO₂-Zertifikate oder einen geringeren Brennstoffpreis, ersatzweise eine Abnahmegebühr, realisiert werden [75].

Nach [75] wird die Biomasse für den Einsatz in Staubfeuerungsanlagen mittels konventioneller Mühlentechnik aufbereitet. Holzpartikel weisen hierbei eine kubische Form auf, halmgutartige Stoffe ergeben eher länglich, rechteckige Plättchen [75].

Relativ viele Betriebserfahrungen bestehen bei der Verfeuerung von Klärschlämmen. Hierbei hat sich der Wassergehalt als das wesentliche Problem herausgestellt [75]. Es besteht jedoch häufig die Möglichkeit, den Klärschlamm über die vorhandene Verbrennungsluftvorwärmung zu trocknen [75].

In zirkulierenden Wirbelschichtfeuerungsanlagen kann Holz bis zu einer Stückgröße von 60 mm und in stationären Anlagen bis zu einer Größe von 100 mm eingesetzt werden [75]. Insgesamt sind Wirbelschichtfeuerungsanlagen unempfindlicher gegenüber schwankenden Wassergehalten und Heizwerten. Halmgutartige Biomasse kann in aufgelösten Ballen bei 10 bis 30 cm Länge unbehandelt eingesetzt werden [75].




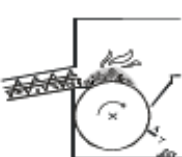
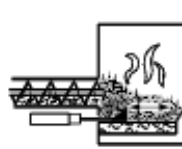
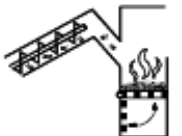



Prinzip	Variante	Typ	Schema	Nennwärmeleistung	Brennstoffe
Unterschubfeuerung				ab 10 kW (bis 2,5 MW)	Holzhackschnitzel, Holzpellets
Feuerungen mit seitlichem Einschub (Schnecke/Kolben)	als Rostfeuerung	starrer Rost, z.T. mit Ascheräumer oder Kipprost		ab 35 kW	Holzhackschnitzel, Holzpellets
		bewegter Rost (Vorschubrost)		ab 15 kW bis 60 MW	Holzhackschnitzel, Holzpellets, Späne, Rinde
		Walzenrostfeuerung		ab 40 kW bis 450 kW	Holzhackschnitzel, Holzpellets
		als Schubbodenfeuerung (ohne Rost)		ab 25 kW bis 800 kW	Holzhackschnitzel, Holzpellets (>15 kW) Halmgut, Körner (bei Wasserkühlung)
Abwurf- feuerung	mit Rost	Kipprostfeuerung		ab 15 kW bis 30 kW	Holzpellets, evtl. Präzisions- hackgut
		Schalenbrenner		ab 6 kW bis 30 kW	Holzpellets
	ohne Rost	Tunnelbrenner		ab 10 kW	Holzpellets
		Sturzbrandbrenner		ab 14 kW bis 60 kW	Holzpellets, Scheitholz, Holzhackschnitzel (ab 20 kW)

Abb. 2-6: Verschiedene Feuerungsvarianten für Biobrennstoffe und deren Leistungsbereiche sowie die typisch eingesetzten Brennstoffe (entn. aus [75])

Tab. 2-7: Vor- und Nachteile der Rostfeuerung (Entn. aus [72] und ergänzt)

Rostfeuerung	
Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Niedrige Investitionskosten für Anlagen < 10 MW_{th} • Niedrige Betriebskosten • Niedrige Staubbelastung im Rauchgas • Guter Ausbrand der Flugasche • Gutes Betriebsverhalten bei Teillast möglich • Weniger anfällig bezüglich Verschlackung als Wirbelschicht-Feuerung • Geringer Aufwand für die Brennstoffaufbereitung [71] • Übersichtlicher Aufbau [71] • Einfacher Betrieb [71] • Teilentschwefelung durch Zugabe von Kalk möglich [71] 	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Mischung von holz- und halmgutartigen Brennstoffen möglich • Effiziente NO_x-Reduktion erfordert spezielle Technologie • Höherer O₂-Überschuss verringert den Wirkungsgrad • Nicht so gleichmäßige Verbrennungsbedingungen wie bei der Wirbelschichtfeuerung erreichbar • Hoher Feuerungsverlust von 2 bis 4 % [71] • Hohe Abgastemperaturen durch begrenzte Luftvorwärmung [71] • Ungeeignet für feinkörnige Brennstoffe [71]

Bei den Rostfeuerstätten sind insbesondere die Rostlänge, die Verweilzeit des Brenngutes auf dem Rost sowie die Verbrennungsluft- und Heißgasführung innerhalb der Feuerungsanlage wesentlich für die maximale Brennstofffeuchte [75]. Bei aktiver Rostkühlung können auch Brennstoffe mit niedrigem Ascheschmelzverhalten ohne Probleme eingesetzt werden [72].

Ab einer Feuerungswärmeleistung von 10 MW sind Wirbelschichtfeuerungsanlagen verfügbar. Diese Fertigungstechnik ist insbesondere für niedrige Ascheschmelztemperaturen, unterschiedliche Korngrößen und Wassergehalte sinnvoll. Jedoch sind die anlagenspezifischen Kosten bzgl. der Investition und des Betriebes relativ hoch [72].

Feuerungsanlagen lassen sich nach [75] in Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromfeuerungen einteilen. Ausschlag gebend hierfür ist die Relativgeschwindigkeit zwischen Brennstoffpartikel und Luft. Grundsätzlich lässt sich aus den *Tabellen 2-7 bis 2-9* ableiten, dass die Adaption der Feuerungsanlage umso einfacher ist, je ähnlicher der Co-firing-Brennstoff hinsichtlich des Wasser- und Aschegehaltes, der flüchtigen Bestandteile,

der Aschezusammensetzung und des Heizwertes dem des zu substituierenden Brennstoffs ist [71].

Tab. 2-8: Vor- und Nachteile der stationären und zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung (Entn. aus [72] und ergänzt)

Stationäre Wirbelschicht-Feuerung	
Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Moderate Investitionskosten für Anlagen > 10MW_{th} • Keine bewegten Teile im heißen Feuerraum • Effiziente NO_x-Reduktion durch Luftstufung • Hohe Flexibilität bezüglich Korngröße, Wassergehalt und Art des Biomassebrennstoffs • Geringe Brennstoffvorbereitung [71] • Niedriger O₂-Überschuss erhöht den Wirkungsgrad • Keine Rauchgasreinigung außer Entschwefelung [71] 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Betriebskosten • Höhere Staubbeladung im Rauchgas • Teillastbetrieb erfordert spezielle Technologie • Mittlere Anfälligkeit bezüglich der Aschenschmelzen • Mittlere Anfälligkeit bezüglich der Erosion der Wärmetauscher im Wirbelbett • Verlust von Bettmaterial
Zirkulierende Wirbelschicht-Feuerung	
Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Keine bewegten Teile im heißen Feuerraum • Effiziente NO_x-Reduktion durch Luftstufung • Hohe Flexibilität bezüglich Wassergehalt und Art des Biomasse-Brennstoffs • Homogene Verbrennungsbedingungen durch hohe Turbulenz • Einfache Zugabe von Additiven • Effiziente S-Einbindung in die Asche, wenn genug Ca vorhanden 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Investitionskosten und Betriebskosten (erst ab Anlagen > 30 MW_{th} interessant) • Niedrige Flexibilität bezüglich der Brennstoff-Korngröße • Hohe Staubbeladung des Rauchgases • Teillastbetrieb erfordert ein zweites Wirbelbett • Verlust von Bettmaterial mit der Asche • Hohe Anfälligkeit bezüglich Aschenschmelzen • Mittlere Anfälligkeit bezüglich Erosion der Wärmetauscherrohre

Tab. 2-9: Vor- und Nachteile der Staubfeuerung (Entn. aus [42] und ergänzt)

Staubfeuerung	
Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Verfügbarkeit [71] • Große Leistungen [71] • Hohe Leistungsdichte [71] • Guter Ausbrand [71] • Asche verwertbar [71] 	<ul style="list-style-type: none"> • Aufwendige Brennstoffaufbereitung

2.2.4 Zusammenfassung

Wie beschrieben wird erwartet, dass die Biokohle aufgrund der endlich zur Verfügung stehenden Biomasse bei der Markteinführung zuerst herkömmliche Brennstoffe substituiert, anstatt in eigenen Anlagen monoverbrannt zu werden. Die Auswahl eines geeigneten Feuerungssystems hängt im Wesentlichen von den Brennstoffparametern der Biokohle ab. Sind die Brennstoffparameter mit fossiler Kohle vergleichbar, ist eine Anwendung in bestehenden Braun- und Steinkohlefeuerungsanlagen möglich.

Tabelle 2-10 und 2-11 geben einen Überblick über die heute gängigen Feuerungsanlagentypen sowie deren Ansprüche an den Aschegehalt, das Ascheschmelzverhalten und die Brennstofffeuchte, die abschließend zur Auswertung mit herangezogen wird.

Tab. 2-10: Gegenüberstellung konventioneller Feuerungstechnologien und ihre Anforderungen an den Brennstoff (Teil 1)

Feuerungssystem	Anlagengröße	Aschegehalt	Erweichungs- temperatur	Brennstofffeuchte
Festbettfeuerung				
Planrost, konventionelle Brennstoffe [71]	10 MW	Geringe Aschegehalte von Vorteil	Geringe Anforderungen	> 20 %
Schubrost, konventionelle Brennstoffe [71]	100 MW	< 50 %	Geringe Anforderungen	5 - 60 %
Wanderrost, konventionelle Brennstoffe [71]	150 MW	Keine Angabe	hohe Temperaturen in Rostnähe	hohe Brennstofffeuchte möglich
Unterschubrost, Biomasse [75]	10 kW - 2,5 MW	< 1 %	Keine Angabe	5 - 50 %
Abwurfrost, Holzpeletts [75]	6 - 60 kW	< 1 %	Keine Angabe	< 20 %
Wirbelschichtfeuerung				
Stationäre Wirbel- schichtfeuerung für Biomasse [75]	> 30 MW	Keine Angabe	> 1.000 °C	5 - 60 %
Zirkulierende Wirbelschicht für Biomasse [75]	30 - 100 MW	Keine Angabe	> 1.000 °C	5 - 60 %
Wirbelschicht für konventionelle Brennstoffe [71]	40 - 750 MW	< 30 %	800 - 900 °C	< 50 %

Tab. 2-11: Gegenüberstellung konventioneller Feuerungstechnologien und ihre Anforderungen an den Brennstoff (Teil 2)

Feuerungssystem	Anlagengröße	Aschegehalt	Erweichungs- temperatur	Brennstofffeuchte
Staubfeuerung				
Staubfeuerung (Schmelzkammer- feuerung), nass, konventionelle Brennstoffe [71]	40 - 2.500 MW	Keine Angabe	Keine Anforderungen	< 20 % [75]
Staubfeuerung, trocken, konventionelle Brennstoffe [71]	40 - 2.500 MW	Keine Angabe	Möglichst hoch	< 20 % [75]
Einblasfeuerung, Biomasse [75]	0,5 - 10 MW	Keine Angabe	Keine Angabe	< 20 %

2.3 Versuchsstand

Für das Design des Versuchstandes war es maßgeblich, dass sowohl HTC- als auch VTC-Versuche durchgeführt werden konnten. Darüber hinaus sollte die Biomasse indirekt erwärmt werden sowie zum Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten und unter Beachtung der Prozessführung in [67] nicht gerührt werden. Außerdem sollten die Parameter Reaktorinnentemperatur und Reaktorinndruck kontinuierlich gemessen und erfasst werden. So wurde über die Reaktorwahl und die Auswahl der relevanten Anlagenkomponenten in Kombination mit Vorversuchen der Versuchsaufbau zusammengestellt. Das Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema der Versuchsanlage ist in *Abbildung 2-7* gezeigt. Die Stückliste ist in *Tabelle 2-12* und *2-13* festgehalten.

Behälter 1 ist das Reaktionsgefäß, in dem das organische Material carbonisiert wurde (siehe *Abb. 2-7*). Als Reaktionsgefäß wurde ein Reaktionskessel für Vakuum und Druck der Firma Karl Kurt Juchheim Laborgeräte GmbH verwendet. Das Volumen beträgt 2,3 Liter. *Abbildung 2-8* zeigt eine Schnittdarstellung der Standardausführung.

Über einen Flansch kann das Reaktionsgefäß von oben befüllt und entleert werden. Zur Abdichtung des Flanschs dient eine O-Ringdichtung aus PTFE. Anders als bei der

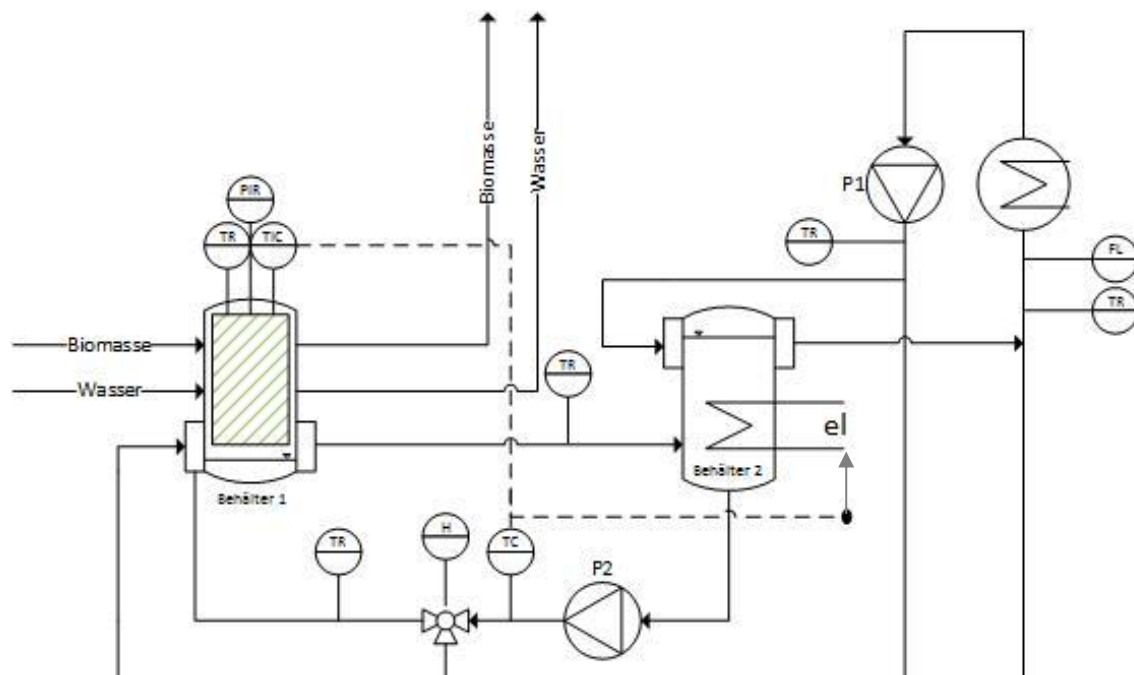


Abb. 2-7: Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema des Versuchsaufbaus

Standardausführung wurden für die durchgeführten Versuche das Ablassventil, das Beleuchtungsglas sowie der Ankerrührer mit dem Rührverschluss demontiert. Anstatt des Rührverschlusses wurde ein 0,25 m langes Druckrohr aus Edelstahl 1.4571 zentrisch auf den Flansch montiert. An dem Rohr wurden das Sicherheitsventil sowie der Drucksensor befestigt, ferner ein Kugelhahn (DN 8, PN 63), über den am Ende des Versuchs der verbleibende Wasserdampf und die Gase entweichen. Zwischen Drucksensor und Rohranschluss befindet sich ein Wassersackrohr aus Edelstahl 1.4571, um den Sensor vor aggressiven Gasen und zu hohen Temperaturen zu schützen. Der Versuchsreaktor weist im Gegensatz zur Standardausführung im Deckel des Autoklaven zwei Thermometerstutzen anstatt einem auf, in denen je ein Temperaturfühler platziert ist: der eine für die Messwerterfassung und der andere für die Steuerung. Die Thermometerstutzen sind geschlossen und haben eine Einbaulänge von 135 mm. Sie sind an den Positionen N6 und N3 montiert. Der Versuchsreaktor ist doppelwandig ausgeführt und verfügt im Außenmantel über zwei Anschlüsse, die direkt mit dem Wärmeträgerölkreislauf verbunden sind. Über den Wärmeträgerölkreislauf wird der Reaktor aufgeheizt. Das Wärmeträgeröl wird elektrisch über ein in den Wärmeträgerkreislauf eingebautes Heizgerät erhitzt. Die Heizleistung kann zwischen 2 und 4 kW eingestellt werden. Das Heizgerät ist mit einer integrierten Pumpe (Pumpe 2 der Abb. 2-7) ausgestattet und wird über die Steuerung bedient. Die Kühlung des

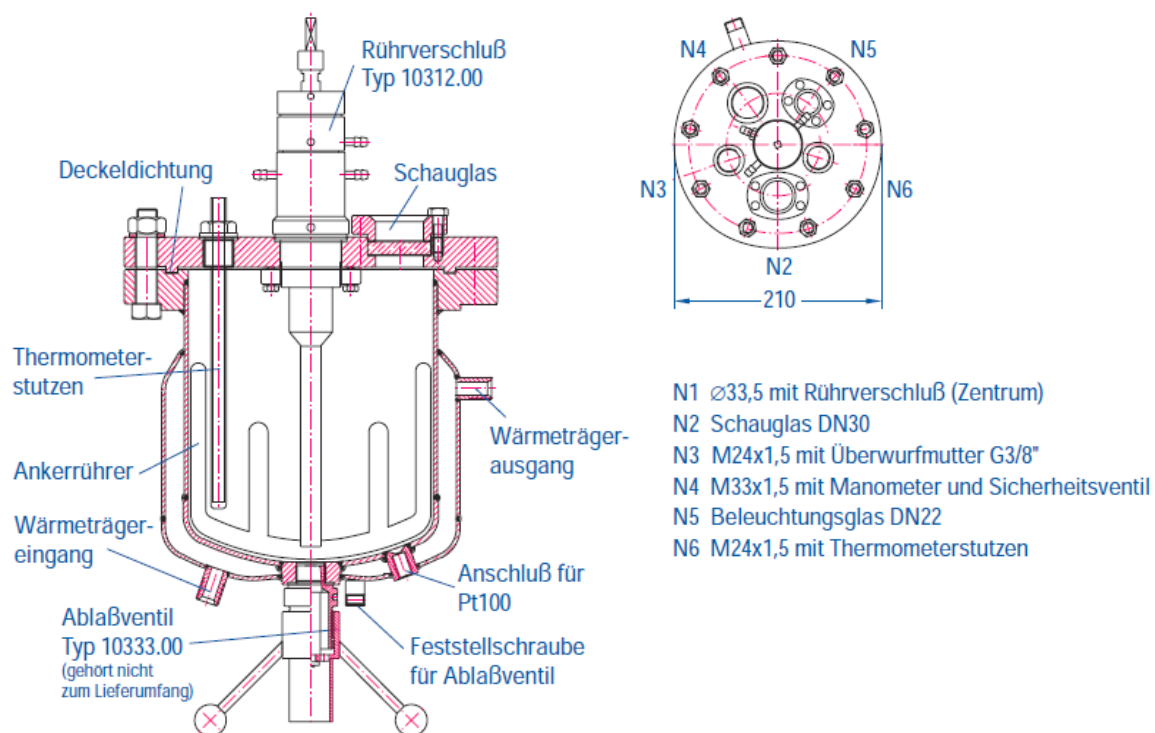


Abb. 2-8: Schnittdarstellung des Reaktionskessels (entn. aus [91])

Autoklaven erfolgt indirekt über den Wärmeträgerölkreislauf. Hierfür wird der Wärmeträgerölkreislauf mittels Steuerung über die Schaltung eines Dreiwegeventils um einen Wärmetauscher erweitert und die Temperatur abgesenkt (siehe Abb. 2-7). Als Wärmetauscher wurde ein Plattenwärmeübertrager der Marke Vaillant verwendet, der sekundärseitig mit dem Kühlwasserkreislauf verbunden ist. Das Wasser für die Kühlung befindet sich unterhalb des Autoklaven in einem offenen Wasservorlagebehälter. Das Wasser des Kühlwasserkreislaufs wird mit einer 150-W-Tauchpumpe gefördert. Die Komponenten des Wärmeträgerölkreislaufs sind miteinander über Edelstahlwellschläuche verbunden. Als Wärmeträgeröl wurde Malotherm SH genutzt.

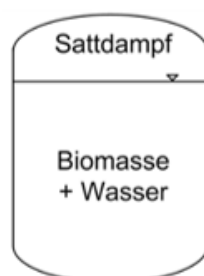
Zur Steuerung der Anlage sowie zur Dokumentation wurden verschiedene Messwerte alle 10 Sekunden mit dem Datenerfassungsmodul ALMEMO 8590 erfasst und mit der Software AMR Control wiedergegeben und aufgezeichnet. Folgende Parameter wurden aufgezeichnet: Reaktorinnendruck als Überdruck, Reaktorinnentemperatur, Vor- und Rücklauf des Wärmeträgerölkreislaufs, Vor- und Rücklauf der Kühlwassers und die Umgebungstemperatur (vergleiche mit Abb. 2-7). Die Anlage wurde über die Reaktorinnentemperatur gesteuert. Die Temperatur wurde über die manuelle Zu- und

Wegschaltung des Plattenwärmeübertragers im Wärmeträgerölkreislauf gehalten (siehe Abb. 2-7): Zum Kühlen wurde der Heizkreislauf um den Wärmetauscher erweitert und zum Heizen um diesen reduziert, wodurch die Temperatur des Wärmeträgeröls sank bzw. stieg.

Bei der HTC-Applikation wurde die Biomasse in den Reaktor gefüllt. Zur feuchten Biomasse wurde eine definierte Masse an destilliertem Wasser gegeben, so dass die Biomasse vollständig mit Wasser bedeckt war. Bei der VTC-Applikation wurde die Biomasse in einen Korb gefüllt. Die Füße hatten einen Abstand von 4 cm zum Boden des Reaktors. In den Zwischenraum zwischen Reaktorboden und Korbboden wurde flüssiges, destilliertes Wasser eingebracht und über das Wärmeträgerheizöl indirekt aufgeheizt. Das heiße Wasser kondensiert während des Aufheizens an der Biomasse und heizt es dadurch auf. Während des Prozesses ist die Biomasse von Wasserdampf umgeben. Der Abstand des Korbs zum Boden wurde so groß gewählt, dass das unterhalb des Korbes eingebrachte Wasser selbst bei hoher Temperatur durch Volumenausdehnung nicht in direktem Kontakt zur Biomasse steht. Wasser und Biomasse geraten erst nach dem Verdampfen durch Kondensation in Kontakt. Eine vergleichende schematische Darstellung der Versuchsaufbauten ist in *Abbildung 2-9* gezeigt. Die genauen Daten zur Einwaage können *Abschnitt 3.3* entnommen werden.

Die Versuche wurden anders als in [41] mit zusätzlichem Wasser durchgeführt, um eine zügige und gleichmäßige Temperaturerhöhung der feuchten Biomasse zu erreichen sowie die Prozessführung nach [67] weitestgehend nachzustellen. Der Korb wurde in den eigenen Versuchen wie in [41] vorab mehrfach genutzt, um eine katalytische Wirkung auszuschließen.

Hydrothermale Carbonisierung



Vapothermale Carbonisierung

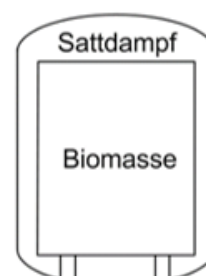


Abb. 2-9: Vergleich der HTC- und VTC-Versuchsstände

Tab. 2-12: Stückliste des Versuchsstandes, Teil 1

Bauteil	Beschreibung
Behälter 1	<ul style="list-style-type: none"> • Reaktionskessel für Vakuum und Druck der Firma Karl Kurt Juchheim Laborgeräte GmbH • Material: Edelstahl 1.4571 • Reaktionsvolumen: 2,3l • Zulässiger maximaler Druck: 3 MPa • Heizmantelvolumen: 0,7 l • Dreifußaufstellung mit Befestigung am Kopf • Deckeldichtung: PTFE-Dichtung • Mit 0,25m langem Edelstahlrohr, Wassersackrohr und 2-teiligem Kugelhahn aus Edelstahl mit vollem Durchgang (DN 8, PN 63; Dichtung aus Teflon)
Behälter 2 mit Pumpe 2 (P2)	<ul style="list-style-type: none"> • Heizgerät mit Ausdehnungsbehälter für das Wärmeträgeröl • 50 kPa Pumpenleistung • Förderleistung bis 16 l/min • Heizleistung: 2 oder 4 kW
Isolierung	<ul style="list-style-type: none"> • 70 mm Mineralwolle mit 0,035 W/(mK)
Wärmeträgerölkreislauf	<ul style="list-style-type: none"> • Edelstahlschläuche DN10 aus 1.4571, die mit Glasfasern isoliert sind • Länge: direkte Verbindung zwischen Behälter 1 und 2 je 1 Meter hin und zurück; Verbindungen zum Wärmetauscher je 0,5 Meter
Pumpe 1 (P1)	<ul style="list-style-type: none"> • Leistung: 150 W • Tauchpumpe

Tab. 2-13: Stückliste des Versuchsstandes, Teil 2

Bauteil	Beschreibung
Drucksensor	<ul style="list-style-type: none"> • Marke: Endress + Hauser • Bezeichnung: Cerabar PMP51 mit digitalem Drucktransmitter und geschweißtem Metallsensor • Messbereich: 0–40 MPa Überdruck, • Maximaler Linearitätsfaktor: $\pm 0.15\%$ • Prozessanschluss: G1/2"
Temperaturfühler	<ul style="list-style-type: none"> • Behälter 1: 2 Pt100-Widerstandsthermometer, Genauigkeit: $\pm (0,3^{\circ}\text{C} \pm 0,005 t)$ • Wärmeträgerölkreislauf: NiCr-Ni-Thermoelemente, Genauigkeit: $\pm (2,5^{\circ}\text{C} \pm 0,0075 t)$ • Kühlkreislauf: NiCr-Ni-Thermoelemente, Genauigkeit: $\pm (2,5^{\circ}\text{C} \pm 0,0075 t)$ • Behälter 2: Pt100-Widerstandsthermometer, Genauigkeit: $\pm (0,3^{\circ}\text{C} \pm 0,005 t)$
Sicherheitsventil	<ul style="list-style-type: none"> • Marke: Gnuova General Instruments • Typ: D10/CS; Prozessanschluss: G1/2"
Plattenwärmeübertrager	<ul style="list-style-type: none"> • Marke: Vaillant; Typ: BW
Messwerterfassung	<ul style="list-style-type: none"> • Gerätebezeichnung: ALMEMO 8590 • 9 galvanisch getrennte Messeingänge • Messrate: 1 Messung/s
Datenerfassungssoftware	<ul style="list-style-type: none"> • AMR Control
Datenübertragung	<ul style="list-style-type: none"> • Übertragung mittels galvanisch getrenntem USB-Datenkabel

3 Durchführung

3.1 Analysen

Wie in *Abschnitt 1.1* beschrieben, ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Verfahren der hydrothermalen und vapo-thermalen Carbonisierung einander gegenüber zu stellen und die Produkte auf ihre Eignung in der thermischen Verwertung zu beurteilen. Hierzu wurden verschiedene Parameter ausgewählt, die in *Tab. 3-1* und *3-2* zusammengestellt sind. Um die Vergleichbarkeit mit anderen Brennstoffen zu gewährleisten, wurden hierfür die Parameter Trockensubstanzgehalt, Aschegehalt, Gehalt an flüchtigen Verbindungen, die Elementarzusammensetzung und der Brenn- bzw. Heizwert gewählt. Sowohl die Elementarzusammensetzung als auch der Brenn- und Heizwert können darüber hinaus Aufschluss über den Reaktionsfortschritt sowie Rückschlüsse auf die Reaktionen geben, die stattgefunden haben. Darüber hinaus gewählte Parameter sollen Rückschlüsse auf den verfahrenstechnischen Einfluss der Prozesse auf die entstehenden Produkte geben. Hierzu zählen die Analysen der Gehalte an Spurenelementen sowie des Ascheschmelzverhaltens als Summenparameter für die Wechselwirkungen zwischen den Spurenelementen. Diese Analysen geben Aufschluss über den Einfluss der Prozessführung auf die Aschezusammensetzung. Darüber hinaus wurden die Zusammensetzung der Produkte und die Form der Bindungen mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie und Pyrolyse-Feldionisations-Massenspektroskopie ermittelt. Weiterhin wurden die Produkte rasterelektronenmikroskopisch auf ihre optischen strukturellen Unterschiede hin untersucht.

Tab. 3-1: Verwendete Analyseparameter und deren Ziel (Teil 1)

Parameter	Ziele
Elementarzusammensetzung	Materialzusammensetzung, Auswertung mittels Van-Krevelen-Diagramm zur Bewertung des Reaktionsfortschritts, Darstellung des massebezogenen Verbleibs der Trockensubstanz im Feststoff; Vergleich HTC und VTC, Brennstoffcharakterisierung
Aschegehalt	Darstellung des massebezogenen Verbleibs der Trockensubstanz im Feststoff und zur Ermittlung des Lösungsverhaltens verschiedener Aschekomponenten, Brennstoffcharakterisierung

Tab. 3-2: Verwendete Analyseparameter und deren Ziel (Teil 2)

Parameter	Ziele
Flüchtige Bestandteile	Vergleich der Verfahren HTC und VTC, sowie zur Brennstoffcharakterisierung
Brennbare Bestandteile	Vergleich der Verfahren HTC und VTC, Brennstoffcharakterisierung
Trockensubstanzgehalt/ Wassergehalt	Dient unter anderem zur vollständigen Beschreibung der Versuchsdaten sowie zur Bewertung der Prozesse
Brennwert	Vergleich der verfahrensbedingten Brennstoffsteigerung, Brennstoffcharakterisierung, Vergleich mit fossilen Brennstoffen
Ascheschmelzverhalten	Vergleich der Verfahren HTC und VTC, Brennstoffcharakterisierung
Chlorgehalt	Abschätzung der Verbrennungseigenschaften und der Brennstoffqualität
Fluorgehalt	Zur Abschätzung der Verbrennungseigenschaften und der Brennstoffqualität
Chemische Zusammensetzung der Brennstoffasche	Überprüfung des vom Verfahren abhängigen Löslichkeitsverhaltens verschiedener Aschekomponenten; Charakterisierung der Prozesse HTC und VTC
Funktionelle Gruppen	Vergleich der Verfahren HTC und VTC
Strukturelle Untersuchung	Vergleich der Verfahren HTC und VTC
Chemische Zusammensetzung	Vergleich der Verfahren HTC und VTC

Auf der Basis von Erkenntnissen aus vorherigen eigenen Versuchen wurde eine Auswertungsmatrix erstellt (siehe Tab. 3-3). In dieser Matrix wurden die Ergebnisse dieser Arbeit notiert, ob die Produkte der VTC und HTC bei den verschiedenen Reaktionszeiten (60, 120 und 240 Minuten) in den Kriterien gleich oder voneinander verschieden sind. Jeder

Tab. 3-3: Entwurf der Auswertungsmatrix, Teil 2, in der Unterschiede zwischen den Verfahren vermerkt werden: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
...				

zu analysierender Parameter wurde für sich betrachtet. Am Ende dieser Arbeit wurde anhand dieser Matrix eine abschließende Bewertung vorgenommen.

3.2 Biomasseauswahl

Für die Versuche sollte eine Biomasse mit möglichst schlechten Verbrennungseigenschaften und einem Aschegehalt von mehr als 10 % verwendet werden. Dazu musste sie relativ lagerstabil und homogen vorliegen. Darüber hinaus sollte ein Potenzial für die Carbonisierungstechnologie bestehen.

Ende 2010 gab es in Deutschland 5.849 Biogasanlagen exklusive Anlagen für Deponie- und Klärgas [80]. Die mittlere installierte elektrische Leistung betrug 380 kW_{el} [80]. Als Substrate wurden 45 % Gülle und 46 % nachwachsende Rohstoffe (NaWaRo) eingesetzt, wobei der Anteil an Gülle mit der Zunahme der Anlagenleistung abnahm [80] (siehe Tab. 3-4). Der Gärrest wurde bei den Anlagen zu 78 % auf den Flächen der eigenen Betriebe ausgebracht [80].

Mit dem Ziel der Bundesregierung, die Biomethanproduktion von heute 270 Nm³/a [81] bis 2030 auf 10 Mrd. Nm³/a zu erhöhen, ist ein großer Zubau an Biogasanlagen notwendig. Mit dem Ausbau ergibt sich in 2020 bei einer Biomethaneinspeisung von 6 Mrd. Nm³/h nach eigenen Berechnungen⁴ eine Menge an Gärrest von ca. 66 Mio. t FS/a bzw. 6,6 Mio. t TM/a bei Einsatz von verschiedenen Ganzpflanzensilagen.

⁴ Hierbei wurde mithilfe des Wirtschaftlichkeitsrechners Biogas des Kuratoriums für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (Abgerufen am: 20.03.2012) bei Einsatz von verschiedenen Ganzpflanzensilagen der Gasertrag auf das politische Ziel hochgerechnet und daraus die Gärrestmenge für Deutschland ermittelt. Der für die Wärme des Fermenters benötigte Gasanteil wurde nicht berücksichtigt.

Tab. 3-4: "Mittlerer Substratmix in Biogasanlagen bezogen auf die installierte elektrische Anlagenleistung" (entn. aus [80])

Install. el. Anlagen- leistung (kW _{el})	Gülle Mittelwert (%)	NaWaRo Mittelwert (%)	Bioabfall Mittelwert (%)	Industr./landw. Reststoffe Mittelwert (%)	Berücksichtigte Rück- meldungen (Anzahl)
≤ 70	76	24	0	1	56
71-150	50	48	1	1	72
151-500	44	53	2	2	354
501-1.000	32	56	10	2	105
> 1.000	24	57	16	3	32

In bestimmten Regionen von Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen und auch Bayern gibt es, wie in *Abb. 3-1* dargestellt, zu einer hohen Tierdichte eine hohe installierte Leistung an Biogasanlagen je landwirtschaftlicher Fläche. Hieraus ergibt sich in diesen Regionen ein Überangebot an humus- und nährstoffwirksamen Stoffen. Es handelt sich hierbei um Wirtschaftsdünger wie Gülle aus der Nutztierhaltung, um Gärrest aus der Biogasproduktion und Ernterückstände der Lebensmittelproduktion sowie um den gesammelten Bioabfall aus den Biotonnen und dem Grünschnitt gesamt. Dies führt insgesamt zu einem hohen Nährstoffaufkommen innerhalb der Region und zu Problemen hinsichtlich des Verbleibs der Stoffe. So ermittelte die Landwirtschaftskammer Niedersachsen für den ehemaligen Regierungsbezirk Weser-Ems eine Flächenversorgung mit Phosphat aus Gülle und Mist von 119 %, in einigen Regionen liegt sie noch höher (Emsland 128 %, Cloppenburg 209 % und Vechta 246 %) [82]. Aufgrund fehlender Ausbringungsmöglichkeit für den Gärrückstand wird dessen Verwertung ein wichtiges Thema sein. Hier könnte die Carbonisierung mit anschließender Nutzung des Gärrests in der Verbrennung eine Lösungsoption sein.

Aufgrund der oben beschriebenen Nährstoffproblematik im Zusammenhang mit den politischen Zielen wurde separierter Gärrest als Ausgangsmaterial für die Versuche ausgewählt. Bei dem verwendeten Material handelt es sich um einen Gärrest aus einer rein mit Pflanzen betriebenen Trockenfermentationsanlage. Der Substratmix der Biogasanlage

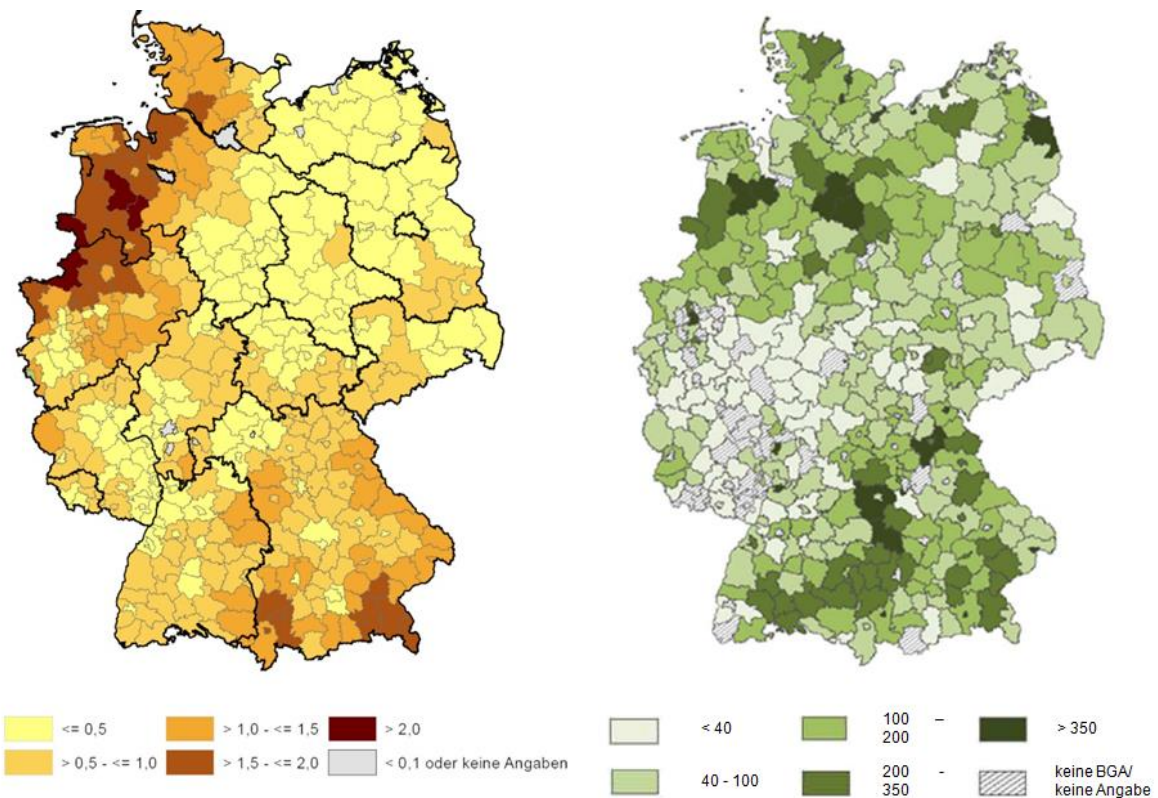


Abb. 3-1: Links: Gesamtviehichte je Hektar landwirtschaftliche Nutzfläche in GVE¹/ha [82]; Rechts: Installierte Leistung von Biogasanlagen (BGA) je landwirtschaftlicher Fläche (LF) [kWel./1.000 ha LF]; Stand: 01/2011 [83]

setzt sich folgendermaßen zusammen: 68,2 Ma.-% Maissilage, 22,7 Ma.-% Zuckerrübe und 9,1 Ma.-% Grassilage.

3.3 Versuchsplan und Versuchsdurchführung

Die Versuche und Analysen wurden dreifach durchgeführt. Weiterhin wurde die Reaktionszeit variiert. Bei der gewählten Reaktionstemperatur von 225 °C beträgt der Wasserdampfdruck 2,55 MPa. Durch die Atmosphäre zu Beginn des Versuchs im Reaktor und die sich während des Versuchs bildenden Gase, vorrangig CO₂ [4, 6, 73], und deren Partialdrücke liegt der tatsächliche Reaktionsdruck über dem Dampfdruck. Der maximale Reaktordruck beträgt nach 4 Stunden Haltezeit 3,07 MPa. In *Tabelle 3-5* ist der Versuchsplan mit Angabe der durchgeführten Analysen zusammengestellt. Insgesamt wurden 219 Analysen durchgeführt.

Der für die Versuche verwendete Gärrest war aufgrund des in die Biogasanlage eingebrachten Materials gehäckselt und hatte eine maximale Stückgröße von 2 cm (siehe Abb. 3-2). Das Versuchsmaterial wurde eine Woche vor Versuchsbeginn an der Biogasanlage am Pressschneckenseparator entnommen. Der Separator lief bei Probenentnahme vorab drei Minuten, wodurch Rückstände älteren Materials sicher aus der Schnecke ausgetragen waren. Der entnommene Gärrest wurde portionsweise in säurebeständige Probegefäße aus Polypropylen abgepackt. Die Gefäße wurden in einem Kühlraum bei 3 °C gelagert, so dass ein mikrobieller Umsetzungsprozesses ausgeschlossen war. Für die Versuchsdurchführung wurde der Gärrest 10 Minuten vor Beginn dem Kühllager entnommen. Gleichzeitig wurden Proben für die Eduktanalysen genommen.

Bei den Versuchen wurden im Mittel 415 g Gärrest (Standardabweichung: 22,7 g) mit einem Trockensubstanzgehalt von 22,8 % bei einer Standardabweichung von 0,1 % bei 9 Proben verwendet. Für die HTC-Versuche wurde der Gärrest direkt in den Reaktor gegeben, beim VTC-Versuch in den Edelstahlkorb. Beim HTC-Versuch wurden anschließend im Mittel 1301,0 g destilliertes Wasser mit einer Standardabweichung von 1,8 g bei 9 Proben hinzugegeben. Beim VTC-Versuch wurden 501,1 g destilliertes Wasser bei einer Standardabweichung von 2,0 g bei 9 Proben in den Reaktor eingefüllt und anschließend der Korb mit dem Gärrest hinzugefügt. Dann wurde Dichtmasse auf die Dichtfläche gegeben und der Flansch auf den Reaktorkessel gelegt und mittels Schrauben verschlossen. Anschließend wurden die Temperaturfühler platziert, die Messwerterfassung gestartet und das Heizgerät für das Wärmeträgeröl eingeschaltet. Nun beginnt die thermische Behandlung nach dem vorher ausgearbeiteten Temperaturprofil. Dieses kann dem nachfolgenden *Abschnitt 3.4* entnommen werden.

Mit Erreichen der Reaktorinnentemperatur von 60 °C in der Abkühlungsphase wurde der verbleibende Druck über den am Rohr des Deckelflanschs angebrachten Kugelhahn aus dem Reaktor abgeführt. Hierzu wurde der Durchgang des Kugelhahns langsam geöffnet. Die Flanschschrauben wurden demontiert und der Deckel abgenommen. Bei den VTC-Versuchen wurde der Korb entnommen und das gesamte carbonisierte Material auf eine Trocknungsschale aus Aluminium gegeben. Im Gegensatz hierzu wurde beim HTC-Versuch der gesamte Reaktorinhalt mittels Edelstahlkelle abgeschöpft und auf ein feines Edelstahlsieb gegeben. Die Flüssigkeit fließt durch das Sieb in das darunter befindliche Probengefäß aus Polypropylen. Im Sieb bleibt im Wesentlichen der Feststoff zurück. Das Sieb hat eine Maschenweite von 3 mm. Der gesamte Trennvorgang nach dem HTC-Versuch betrug einheitlich 5 Minuten. In dem Sieb blieb das carbonisierte Material zurück, welches ebenfalls auf Aluminiumschalen gegeben wurde. Das carbonisierte Material wurde

Tab. 3-5: Versuchsplan mit Angabe der gesamten Anzahl an Analysen je Versuchsparameter ohne Beprobung der Biomasse (kurz: Analysen)

Versuchs- nummer	Edukt	Medium	Halteszeit	Halte- temperatur	Analysen
[-]	[-]	[-]	[min]	[°C]	[Stk.]
1	Gärrest	Wasserdampf	60	225	27
2	Gärrest	Wasserdampf	60	225	
3	Gärrest	Wasserdampf	60	225	
4	Gärrest	Wasserdampf	120	225	27
5	Gärrest	Wasserdampf	120	225	
6	Gärrest	Wasserdampf	120	225	
7	Gärrest	Wasserdampf	240	225	27
8	Gärrest	Wasserdampf	240	225	
9	Gärrest	Wasserdampf	240	225	
10	Gärrest	Wasser	240	225	27
11	Gärrest	Wasser	240	225	
12	Gärrest	Wasser	240	225	
13	Gärrest	Wasser	120	225	27
14	Gärrest	Wasser	120	225	
15	Gärrest	Wasser	120	225	
16	Gärrest	Wasser	60	225	27
17	Gärrest	Wasser	60	225	
18	Gärrest	Wasser	60	225	



Abb. 3-2: Struktur des verwendeten Gärrests; hier nach der Trocknung bei 105 °C

anschließend aus beiden Verfahren bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet.

3.4 Temperaturprofil

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde bei beiden Prozessen der gleiche Versuchsstand verwendet. Abweichend davon wurde bei den VTC-Versuchen lediglich ein Korb zur Realisierung der benötigten Randbedingungen des Prozesses eingesetzt. In beiden Prozessen wurde das gleiche zeitabhängige Temperaturprofil für die Aufheiz- und Abkühlphase genutzt. Die Aufenthaltszeit des Gärrests im Reaktor wurde variiert, um den Einfluss der Zeit auf die Produkteigenschaften und einen möglichen Unterschied zwischen den Verfahren zu ermitteln.

Entsprechend der Definition der Verfahren unterscheidet sich der Versuchsaufbau lediglich darin, dass die Biomasse bei den HTC-Versuchen vollständig von Wasser umgeben ist, bei der VTC hingegen ist der Reaktionsraum mit dampfförmigem Wasser ausgefüllt.

Um Unterschiede in den Eigenschaften der Produkte aus HTC und VTC durch verschiedene Temperaturen und Zeiten während der Aufheiz- und Abkühlvorgänge auszuschließen, wurden die Dynamik des Aufheiz- und Abkühlvorgangs in mehreren Vorversuchen getestet und die Vorgänge auf ein zeitliches Temperaturprofil hin vereinheitlicht. Hierzu wurde vorab in Vorversuchen die notwendige Wassermasse für den VTC-Versuch festgelegt sowie das Profil auf Durchführbarkeit getestet.

Der Wärmeeintrag ist beim VTC-Versuch bei zu wenig Wasser unterhalb des Korbes im Reaktor im Vergleich zu einem HTC-Versuch bei gleicher Vorlauftemperatur des Wärmeträgeröls stark verzögert. Bei einer zu großen Masse an Wasser, jedoch einer deutlich geringeren Masse als in einem HTC-Versuch, steigt demgegenüber die Reaktorinnentemperatur ab einer Temperatur von 100 °C im Vorlauf des Wärmeträgeröls zügig wie bei einem HTC-Versuch an. Zu vermuten ist, dass das Wasser nach temperaturbedingter Volumenausdehnung durch Kapillarkräfte im Gärrest aufsteigt, wodurch die Hülzen der Temperaturfühler einen Wärmeeintrag erfahren und die Temperatur infolge dessen ansteigt. Um trotzdem die Randbedingungen für die VTC zu realisieren, wurde rechnerisch abgesichert, dass das Volumen der eingebrachten Wassermasse bei Volumenausdehnung durch Temperaturerhöhung immer noch in das Reservoir unterhalb des Korbes passt. Die optimale Wassermasse liegt demnach genau zwischen den oben genannten beiden Varianten. Die Wassermasse wurde iterativ in Vorversuchen in einem praktischen Ansatz unter rechnerischer Überprüfung der Volumenausdehnung festgelegt: Das Aufheiz- und das Abkühlverhalten wurde bei unterschiedlichen Massen an Wasser bei konstanter Biomasseeinwaage mit dem Verhalten der HTC-Versuche abgeglichen und die Wassermasse entsprechend angepasst. Kriterien für die Profilauswahl des Energieeintrags und -austrags waren zum einen eine kurze Zeit für die Aufheizung und Abkühlung des Reaktors und zum anderen eine hohe Übereinstimmung der Profile für die HTC- und VTC-Versuche.

Die Aufheizphase bezeichnet den Zeitraum, in dem die Reaktorinnentemperatur zwischen der Umgebungstemperatur und 225 °C liegt. Die Haltephase beginnt mit Erreichen der Reaktorinnentemperatur von 225 °C und endet nach der geplanten Haltezeit. Die Abkühlung bezieht sich auf den Temperaturbereich zwischen 225 °C und 100 °C. Nachfolgend werden die Profile der Versuche mittels Kennwerten erläutert und in Diagrammen grafisch dargestellt. Die Zeit ist nach dem Schema hh:min:ss angegeben.

Die Versuche „60 min HTC“ hatten eine Aufheizzeit von $01:35:47 \pm 00:00:53$ bei einer mittleren Steigung von $(2,18 \pm 0,13)$ K/min. In den VTC-Versuchen lagen die Werte bei $01:35:02 \pm 00:00:21$ und $(2,20 \pm 0,07)$ K/min. Die Haltezeit betrug bei den „60 min HTC-Versuchen“ $01:00:01 \pm 00:00:02$ bei einer mittleren Temperatur von $225,36 \text{ °C} \pm 0,11$. Die VTC-Versuche dauerten im Mittel $01:00:17 \pm 00:00:24$ bei einer Temperatur von $(225,52 \pm 0,10) \text{ °C}$. Die Abkühlphase dauerte im Mittel $00:45:02 \pm 00:04:00$ bei einer Steigung von $(-2,79 \pm 0,25)$ K/min gegenüber den Werten bei der VTC mit $00:48:16 \pm 00:01:55$ bei einer Steigung von $(-2,61 \pm 0,11)$ K/min. Wie die Ergebnisse zeigen, ist der zeitliche Verlauf der Reaktortemperaturen in allen Versuchen für die Haltezeit von 60 Minuten vergleichbar. Der zeitliche Temperaturverlauf aller 18 Versuche ist ebenfalls ähnlich: Die gesamte mittlere Aufheizzeit beträgt $01:35:35 \pm 00:01:12$ bei einer Steigung von $(2,22 \pm 0,06)$ K/min, die mittlere Temperatur $(225,54 \pm 0,25) \text{ °C}$ und die Abkühlzeit $00:44:19 \pm 00:03:44$ bei einer Steigung $(-2,84 \pm 0,26)$ K/min. Die Versuche sind vergleichbar. Die zeitlichen Verläufe der Versuche sind in *Tabelle 3-6* sowie in den *Abbildungen 3-3 bis 3-5* gezeigt.

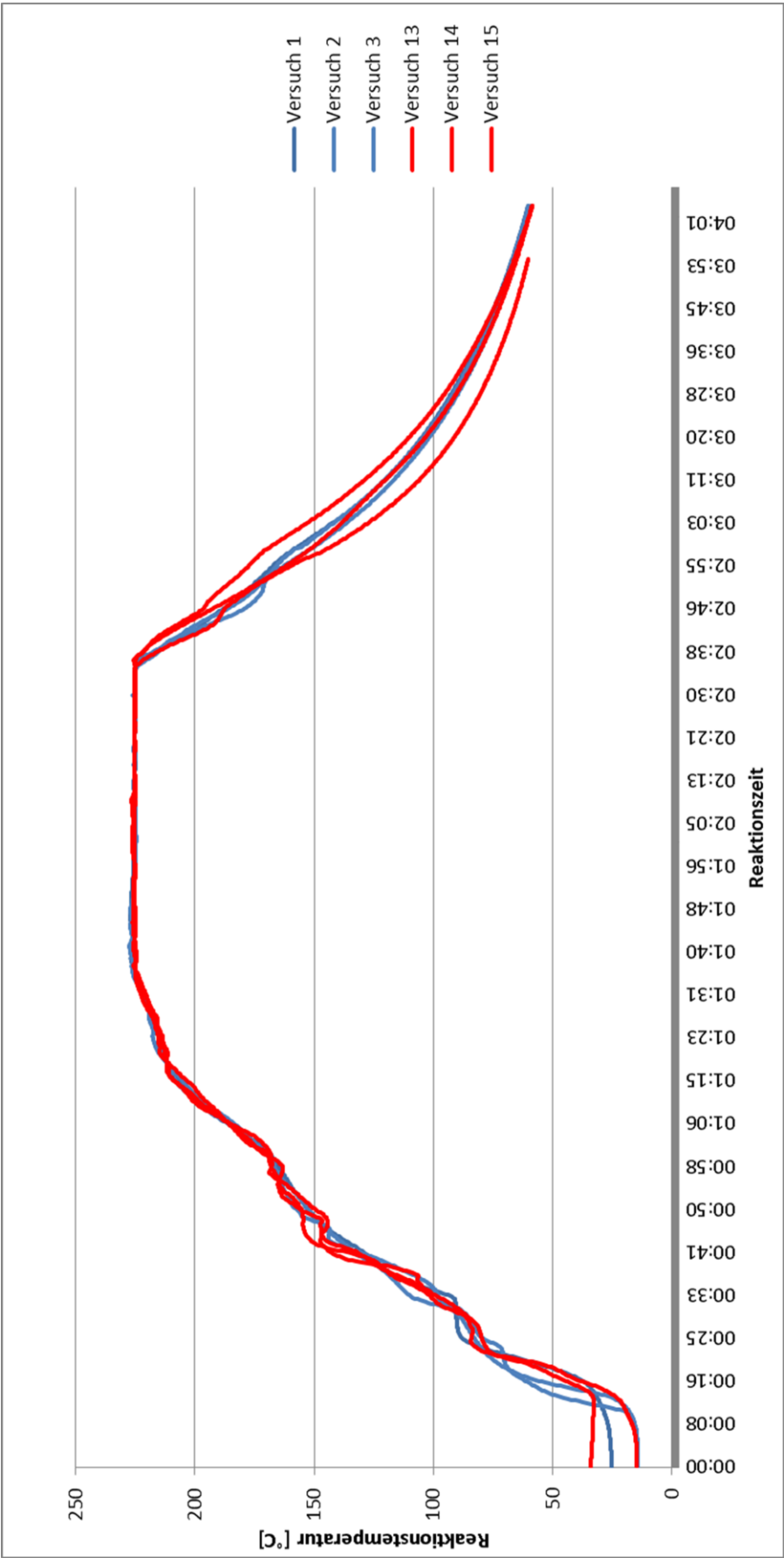


Abb. 3-3: Vergleich des HTC- (rot) und VTC- (blau) Temperaturprofils: 225 °C über die Haltephase von 60 min

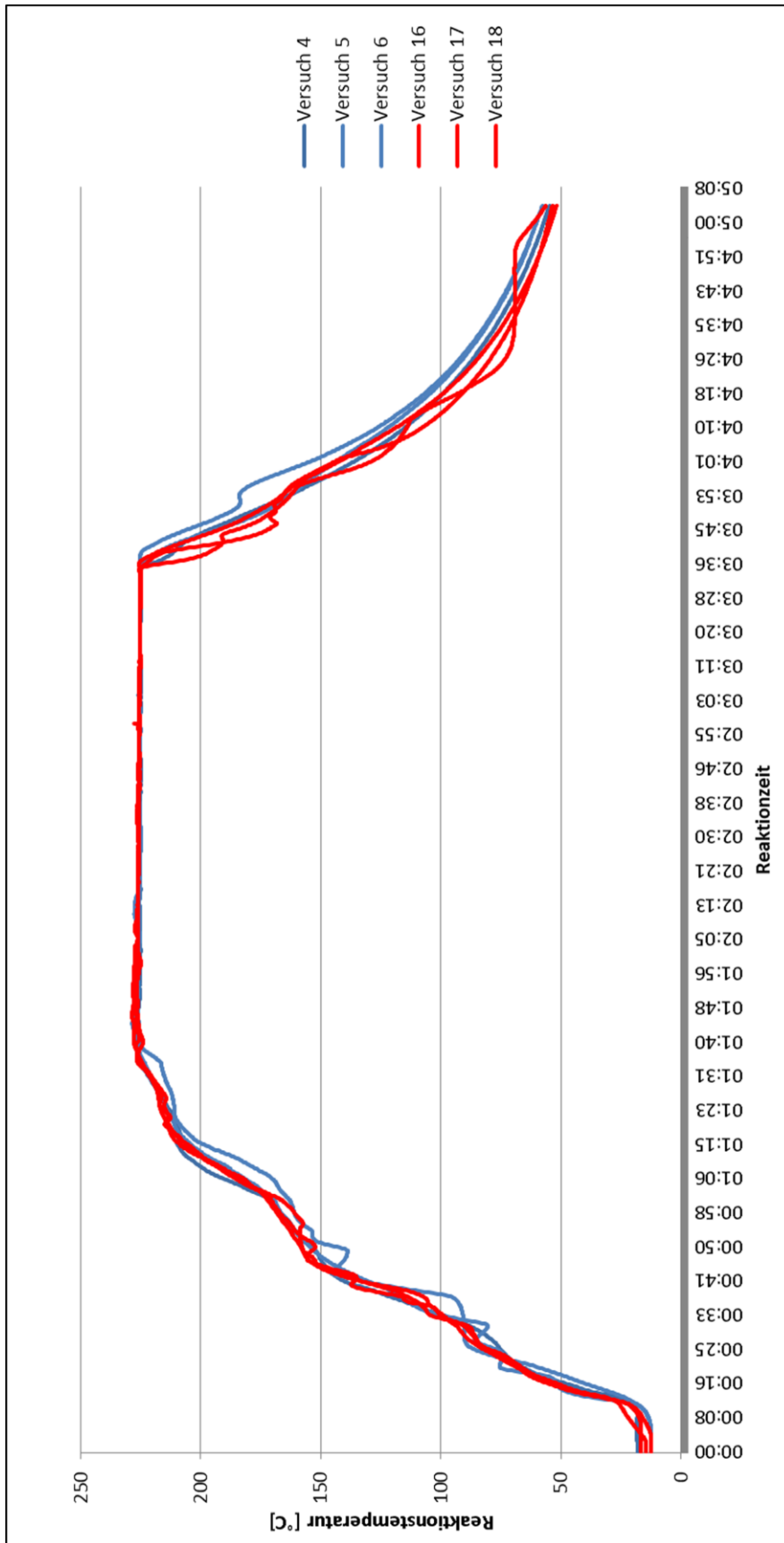


Abb. 3-4: Vergleich des HTC- (rot) und VTC- (blau) Temperaturprofils: 225 °C über die Haltephase von 120 min

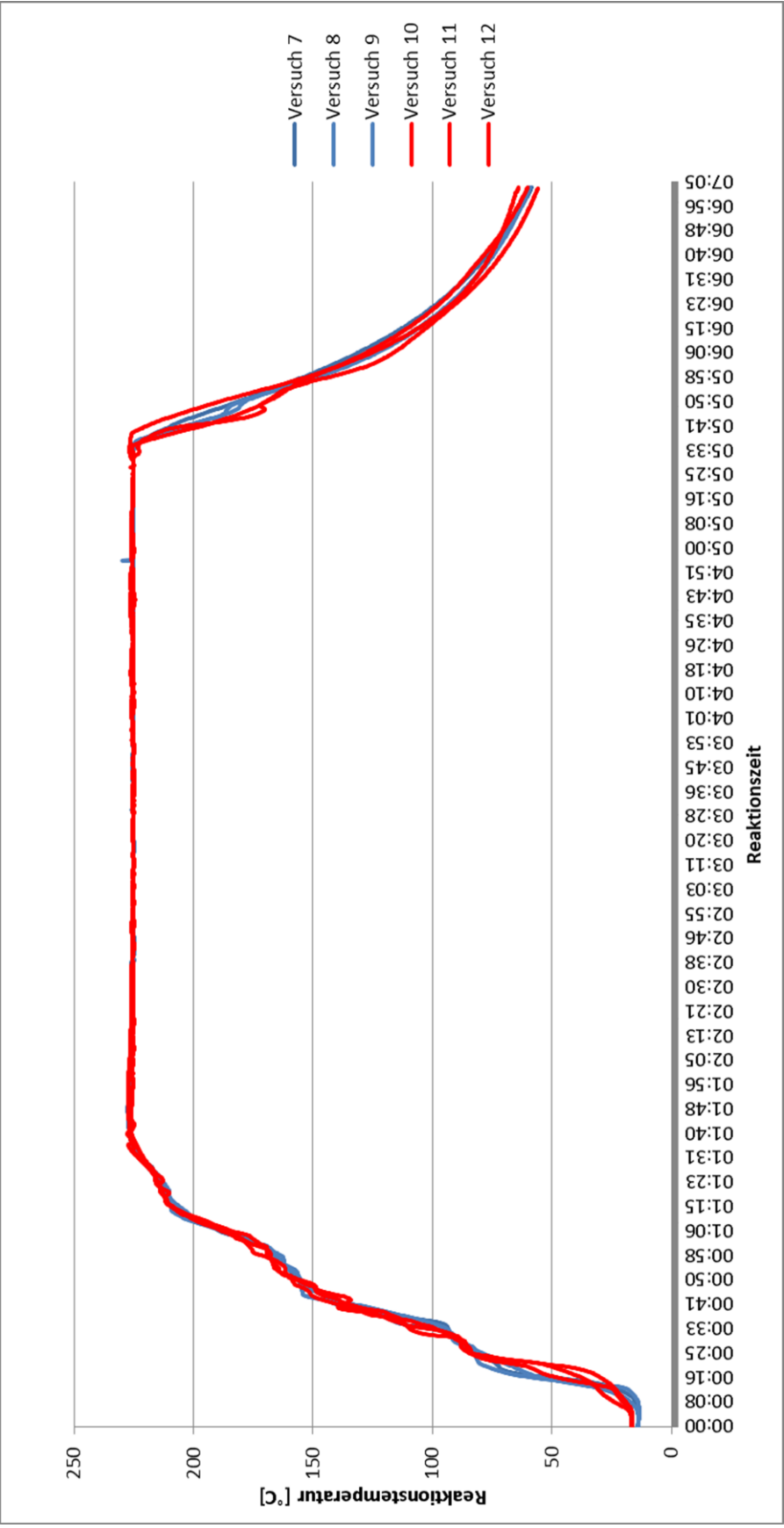


Abb. 3-5: Vergleich des HTC- (rot) und VTC- (blau) Temperaturprofils: 225 °C über die Haltephase von 240 min

Tab. 3-6: Daten der Temperaturprofile inkl. der mittleren Steigungen

Versuchs- nummer	Aufheizzeit [hh:mm:ss]	Mittlere Steigung Aufheizzeit [K/min]	Haltezeit [hh:mm:ss]	Mittlere Temperatur [°C]	Abkühlzeit gesamt [hh:mm:ss]	Abkühlzeit bis 100 °C	Abkühlzeit von 100 °C bis Ende [hh:mm:ss]	Steigung Abkühlzeit (Reaktions- temperatur bis 100 °C) [K/min]	Steigung Abkühlzeit (100 °C - Ende Versuch) [K/min]
1	01:34:55	2,13	01:00:03	225,59	01:32:00	00:48:13	00:43:47	-2,60	-0,90
2	01:35:25	2,24	01:00:44	225,57	01:32:00	00:50:13	00:41:47	-2,50	-0,95
3	01:34:45	2,24	01:00:03	225,40	01:32:02	00:46:23	00:45:39	-2,72	-0,89
4	01:34:55	2,20	02:00:00	225,30	01:30:00	00:42:02	00:47:58	-2,98	-0,94
5	01:36:25	2,26	02:00:00	225,42	01:28:40	00:43:52	00:44:48	-2,78	-0,84
6	01:38:35	2,26	01:59:56	225,86	01:29:57	00:42:42	00:47:15	-2,91	-0,90
7	01:34:56	2,24	04:00:03	225,46	01:30:00	00:47:10	00:42:50	-2,66	-0,88
8	01:35:36	2,24	04:00:00	225,38	01:30:00	00:42:50	00:47:10	-2,91	-0,86
9	01:34:55	2,24	04:00:00	225,38	01:30:00	00:45:10	00:44:50	-2,78	-0,90
10	01:38:06	2,21	04:00:00	225,44	01:30:00	00:38:30	00:51:30	-3,29	-0,80
11	01:33:45	2,22	04:00:00	225,32	01:30:00	00:46:00	00:44:00	-2,72	-0,90
12	01:35:00	2,22	04:00:00	225,82	01:30:00	00:45:50	00:44:10	-2,72	-1,00
13	01:35:00	2,19	01:00:00	225,42	01:30:00	00:41:03	00:48:57	-3,05	-0,93
14	01:36:45	2,03	01:00:00	225,23	01:32:04	00:49:02	00:43:02	-2,55	-0,97
15	01:35:36	2,24	01:00:03	225,43	01:32:00	00:45:02	00:46:58	-2,78	-0,88
16	01:35:05	2,26	02:00:17	225,77	01:30:00	00:48:53	00:41:07	-2,55	-1,06
17	01:35:46	2,24	02:00:00	225,90	01:32:00	00:37:32	00:54:28	-3,29	-0,89
18	01:35:00	2,22	02:00:00	226,11	01:30:00	00:37:22	00:52:38	-3,38	-0,89
Mittelwert	01:35:35	2,22	-]	225,54	01:32:00	00:44:19	00:46:16	-2,84	-0,91
Standard- abweichung	00:01:12	0,06	-]	0,25	00:01:05	00:03:55	00:03:44	0,26	0,06

4 Auswertung und Diskussion

4.1 Allgemein

Die Analyse des Eduktes wurde an einer Mischprobe durchgeführt, die aus drei Einzelproben besteht. Die Einzelproben wurden zu Beginn, in der Mitte und zum Ende der Versuchsphase genommen, um eine mögliche zeitliche Änderung des Materials zu berücksichtigen. Anders als in den verwendeten Normen verlangt, wurde zur Verringerung des Messfehlers jede Probe einer Dreifachbestimmung unterzogen. Ebenso wurde jede Temperatur- und Zeitvariation der Carbonisierung an sich dreifach durchgeführt, um ausreichend Probenmaterial für die Analysen zu haben: So sind beispielsweise die Versuche 1 bis 3 als VTC-Versuch mit einer Haltezeit von 60 Minuten bei 225 °C Reaktorinnentemperatur durchgeführt worden. Soweit nicht anders gekennzeichnet, setzen sich die Ergebnisse der Produkte einer Zeitvariation (bspw. 60 Minuten bei 225 °C in der HTC) aus den Analyseergebnissen der carbonisierten Materialien aus den drei Versuchen zusammen, in denen die Einzelparameter ebenfalls jeweils durch eine Dreifachbestimmung ermittelt wurden. So ergibt sich eine Replikationszahl (n) von 9 für den jeweiligen Analyseparameter. Abweichungen hiervon sind in den Kapiteln angegeben. Die Analyseergebnisse werden immer als wasserfrei angegeben.

Die Produkte werden miteinander und mit dem Edukt verglichen. Zusätzlich zur Varianzanalyse werden neben den Mittelwerten auch die Standardabweichungen dargestellt. Die Standardabweichung wurde nach *Gleichung 3* ermittelt. Die Buchstaben über den dargestellten Messwerten in den Abbildungen geben Aufschluss darüber, ob es einen signifikanten Unterschied zwischen den Ergebnissen gibt. Verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin.

Für die Analysen wurde ein Trockenschrank mit Luftwechselrate, sowie ein Muffelofen mit Luftwechselrate verwendet. Weiterhin wurde ein mit Silikagel gefüllter Exsikkator genutzt. Für die Wägung wurden Analysenwaagen mit einer Genauigkeit von 0,1 g eingesetzt. Die Analysenfeuchte erfolgte nach DIN 14774-3 in Waageschalen mit Deckel bestimmt.

$$S_{j,i,k} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{j,i,k} - \bar{X}_{j,k})^2}{(n-1)}} \quad (3)$$

$S_{j,i,k}$ – Standardabweichung des Messwertes i des j -ten Versuchs des Materials k
(k = output bzw. input)

n – Anzahl Messwerte

$X_{j,i,k}$ – Messwerte ($i = 1$ bis n) des j -ten Versuchs ($j = 1$ bis 18) des Materials k
(k = output bzw. input)

$\bar{X}_{j,k}$ – Arithmetischer Mittelwert des j -ten Versuchs ($j = 1$ bis 18) des
Materials k (k = output bzw. input)

4.1.1 Trockensubstanzgehalte

Die Trockensubstanzbestimmung wurde nach DIN EN 14774-1:2010-02 mit einem Referenzblech durchgeführt. Hierzu wurden Aluminiumschalen (Maße: 2 x 20 x 30 cm) und Probemengen von mehr als 100 g verwendet. Die Produkte der Versuche wurden unmittelbar nach dem Versuch zur Trockensubstanzbestimmung in den Trockenschrank verbracht. Hier verblieben sie bis zur vollständigen Gewichtskonstanz. Die Berechnung erfolgte nach *Gleichung 4*. In Vorversuchen wurde bestätigt, dass das carbonisierte Material während der Trocknung nicht oxidiert [92]. Hierzu wurden Proben in einer Stickstoffatmosphäre getrocknet.

$$TS_{j,k} = \frac{mTS_{j,k}}{mTS_{j,k} - mW_{j,k}} \quad (4)$$

$TS_{j,k}$ – Trockensubstanzgehalt des Materials k des j -ten Versuchs

$mTS_{j,k}$ – Masse Trockensubstanz des Materials k des j -ten Versuchs ($j = 1$ bis 18)

$mW_{j,k}$ – Masse des über den Trockenschrank entfernten Wassers des
Materials k des j -ten Versuchs

k – output bzw. input

j – 1 bis 18

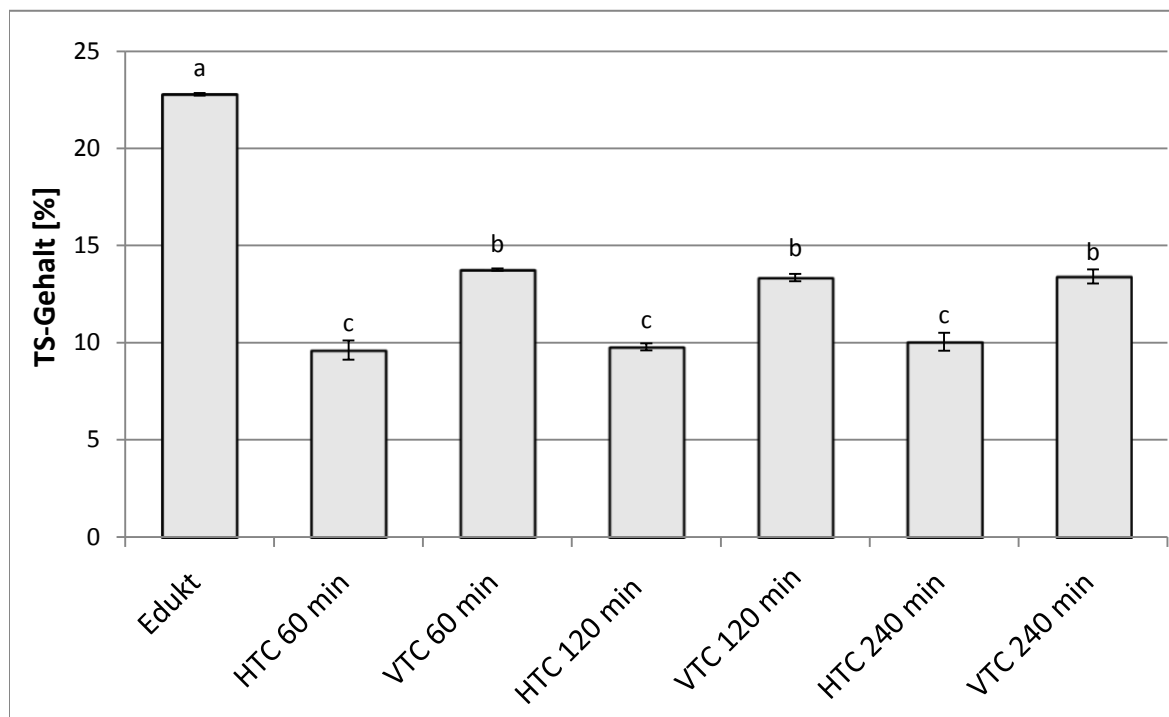


Abb. 4-1: Mittelwerte der Trockensubstanzgehalte (TS-Gehalte) mit den Standardabweichungen im Vergleich ($n = 9$); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin

Insgesamt ergibt sich für alle Versuche eine sehr geringe Standardabweichung von maximal 0,5 % (siehe Abb. 4-1). Gegenüber dem Eingangsmaterial senkt sich der Trockensubstanzgehalt der Produkte sowohl bei der VTC als auch bei der HTC, wobei die VTC mit einem Trockensubstanzgehalt von im Mittel 13,5 % gegenüber der HTC mit 9,8 % das trockenere Produkt liefert.

Zwischen den Haltezeiten besteht unabhängig vom Eingangsmaterial bei den Versuchen sowohl mittels HTC als auch mittels VTC kein signifikanter Unterschied.

Für die Anwendung der Produkte als Brennstoff sind die Trockensubstanzgehalte deutlich zu gering. Je nach Feuerungstechnik sollten mindestens 60% erreicht werden (siehe Abschnitt 2.2.3). Da für die Trocknung Energie aufgebracht werden muss, ist es vorteilhafter, Stoffe mit hohem Trockensubstanzgehalt zu verwenden. Das spricht für die VTC, denn sie führt mit 13,5 % Trockensubstanzgehalt in jedem Fall auf einen höheren Wert als die HTC. Trotzdem muss nach beiden Prozessen eine Trocknungsanlage vorgesehen werden.

Tab. 4-1: Auswertung der TS-Gehalte; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
TS-Gehalt	X	X	X	<ul style="list-style-type: none"> - Beide Prozesse senken den Trockensubstanzgehalt - VTC führt zu einem trockeneren Produkt - Kein Unterschied zwischen den Haltezeiten des jeweiligen Verfahrens

Bei der VTC kann der Verfahrensschritt des Trennens der dispersen Phase (Biokohle) und des Dispersionsmedium (Reaktionswasser) entfallen, da hier Sattdampf zum Aufheizen verwendet wird. Er kann nach dem Versuch dampfförmig dem Reaktionsraum entnommen werden, wodurch dann kein freies flüssiges Wasser mehr vorhanden ist. Hingegen liegt die Biomasse bei der HTC nach dem Versuch als Dispersion im Heizmedium (flüssiges Wasser) vor.

Bei dem Prozess der Carbonisierung reagiert die organische Substanz, wodurch sie sich im Feststoff reduziert und im Wasser löst bzw. Gase bildet. Wie *Abbildung 4-2* zeigt, wird der Feststoffanteil nach der Carbonisierung zudem durch die Ascheabnahme verringert, sie ist allerdings bei den verschiedenen Produkten unterschiedlich stark. Als Vergleichskriterium für die Prozessverläufe wurde anhand von *Gleichung 5* der auf die Masse bezogene Verbleib der organischen Trockensubstanz im Feststoff ermittelt. Dieser Wert gibt an, wie viel der mit dem Edukt in den Prozess eingebrachten organischen Masse im Produkt wiedergefunden wurde.

Wie *Abb. 4-2* zu entnehmen ist, besteht zwischen den Prozessen bei 60 und bei 120 Minuten Verweilzeit kein Unterschied: Der auf die Masse bezogene Verbleib der organischen Trockensubstanz im Feststoff beträgt nach 60 Minuten im Mittel 63,8 % und nach 120 Minuten 55,9 %. Nach einer Verweilzeit von 240 Minuten zeigt sich jedoch ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Verfahren: Der Verbleib der Trockensubstanz ist bei der VTC mit 49,8 % geringer als bei der HTC mit 53,4 %. Bei beiden Verfahren wird mit steigender Haltezeit mehr organische Substanz in das Wasser und die Gasphase überführt. Für die HTC deckt sich dies mit Angaben in der Literatur [26, 63]. Außerdem

reduziert sich die organische Substanz sowohl in der VTC als auch in der HTC innerhalb der ersten 60 Minuten um mehr als 30 %. Bei Verdoppelung der Haltezeit auf 120 Minuten nimmt der Verbleib an organischer Substanz im Feststoff um weniger als 10 Prozentpunkte weiter ab.

$$\gamma oTS_{erhalten,i,j} = \frac{moTS_{output,j}}{moTS_{input,j}} \quad (5)$$

$\gamma oTS_{erhalten,j,i}$ - massebezogener Verbleib der organischen Trockensubstanz des i-ten Messwerts im Feststoff des j-ten Versuchs

$moTS_{k,j}$ - Masse der organischen Trockensubstanz im Material k des j-ten Versuchs

$mTS_{k,j}$ - Masse der Trockensubstanz im Material k des j-ten Versuchs

$\gamma A_{k,j}$ - Aschegehalt des Materials k des j-ten Versuchs

k - output bzw. input;

j - 1 bis 18

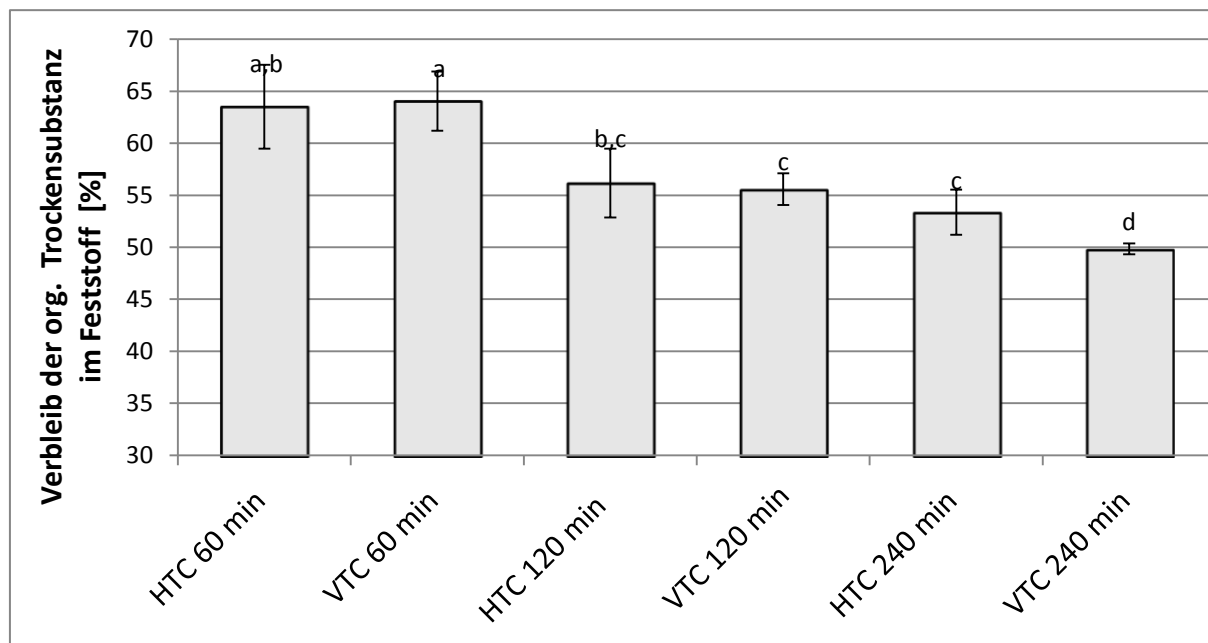


Abb. 4-2: Massebezogener Verbleib der organischen Trockensubstanz im Feststoff mit Standardabweichungen im Vergleich ($n = 9$); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin

$$TS_{output,j} = \frac{\gamma oTS_{erhalten,j} \times (mTS_{input,j} - mA_{input,j}) + mA_{output,j}}{\gamma oTS_{erhalten,j} \times (mTS_{input,j} - mA_{input,j}) + mA_{output,j} + mW_{output,j}} \quad (6)$$

- $TS_{output,j}$ - Trockensubstanzgehalt des Outputs des j-ten Versuchs
- $\gamma oTS_{erhalten,j}$ - massebezogener Verbleib der organischen Trockensubstanz im Feststoff des j-ten Versuchs
- $mTS_{k,j}$ - Masse der Trockensubstanz im Material k des j-ten Versuchs
- $mA_{k,j}$ - Masse Asche im Material k des j-ten Versuchs
- $mW_{j,k}$ - Masse des über den Trockenschränk entfernten Wassers des Materials k des j-ten Versuchs
- k - output bzw. input
- j - 1 bis 18

Aufgrund der verschiedenen Bezüge und Einflussfaktoren auf die Berechnungsparameter Trockensubstanzgehalt und Verbleib der organischen Trockensubstanz ergeben sich Unterschiede in der grafischen Darstellung. Dies verdeutlicht ebenso die obige Gleichung, die den Zusammenhang zwischen den Parametern Trockensubstanzgehalt und Verbleib der organischen Trockensubstanz herstellt, vergleiche dazu die *Abbildung 4-1* und *4-2* sowie die *Gleichung 6* und *4*.

Tab. 4-2: Auswertung des auf die Masse bezogenen Verbleibs der organischen Substanz im Feststoff; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
Massebezogener Verbleib der organischen Trockensubstanz im Feststoff	O	O	X	<ul style="list-style-type: none"> - VTC hat bei 240 min höheren Umsatz, ansonsten kein signifikanter Unterschied - Nimmt mit zunehmender Haltezeit tendenziell bei beiden Verfahren ab

4.1.2 Mineralische Anteile

Der mineralische Anteil wurde nach DIN EN 14775:2010-04 bestimmt. Zur Analyse wurden Porzellantiegel verwendet. Vor der Analyse wurden die Proben mittels Analysenmühle unter Verwendung eines Sternmessers (Edelstahl: AISI 304) auf eine Partikelgröße unter 1 mm zerkleinert. Anschließend wurde die Probe getrocknet und bis zur Veraschung im Exsikkator gelagert. Für die Analyse wurden entsprechend der Norm vorher getrocknete Tiegel verwendet. Die Proben wurden in einem ersten Schritt in 30 Minuten auf 250 °C, dann nach 60 Minuten in weiteren 30 Minuten auf (550 ± 10) °C erhitzt. Die Proben verblieben zur vollständigen Veraschung für 3 Stunden bei 550 °C im Ofen. Anschließend wurden sie bei dieser Temperatur aus dem Muffelofen genommen, für 5 Minuten auf einer hitzebeständigen Metallplatte abgestellt und verblieben dann im Exsikkator bis zur vollständigen Abkühlung.

Grundsätzlich sind die mineralischen Anteile (Aschegehalte) bei der VTC höher als bei der HTC. Gegenüber dem Edukt führen die VTC zu höheren Aschegehalten und die HTC zu niedrigeren. Erst nach 240 Minuten Haltezeit besteht zwischen dem Edukt und dem Produkt aus der HTC kein signifikanter Unterschied mehr (siehe *Abb. 4-3*).

Bei der Betrachtung des Aschegehaltes muss die organische Substanz mit berücksichtigt werden, da sich der Aschegehalt auf die Trockensubstanz bezieht, die sich wiederum aus der Masse an Asche und organischer Trockensubstanz zusammensetzt (siehe *Gleichung 7*). Damit sinkt der Aschegehalt des Feststoffs, wenn der Verlust an organischer Substanz geringer ist als der Verlust an mineralischen Bestandteilen. Mit zunehmender Haltezeit überwiegt der Verlust an organischer Trockensubstanz bei der HTC, wodurch der Aschegehalt steigt und bei 240 Minuten keinen signifikanten Unterschied mehr zum Aschegehalt des Eduktes aufweist (siehe *Abb. 4-3*).

$$\gamma A_{i,j,k} = \frac{mA_{i,j,k}}{mTS_{i,j,k}} = \frac{mA_{i,j,k}}{moTS_{i,j,k} + mA_{i,j,k}} \quad (7)$$

$\gamma A_{i,j,k}$ – Aschegehalt der i-ten Probe des j-ten Versuchs des Materials k

$mA_{i,j,k}$ – Masse Asche der i-ten Probe des j-ten Versuchs des Materials k

$mTS_{i,j,k}$ – Masse Trockensubstanz der i-ten Probe des j-ten Versuchs des Materials k

$moTS_{i,j,k}$ – Masse organische Trockensubstanz der i-ten Probe des j-ten Versuchs
des Materials k

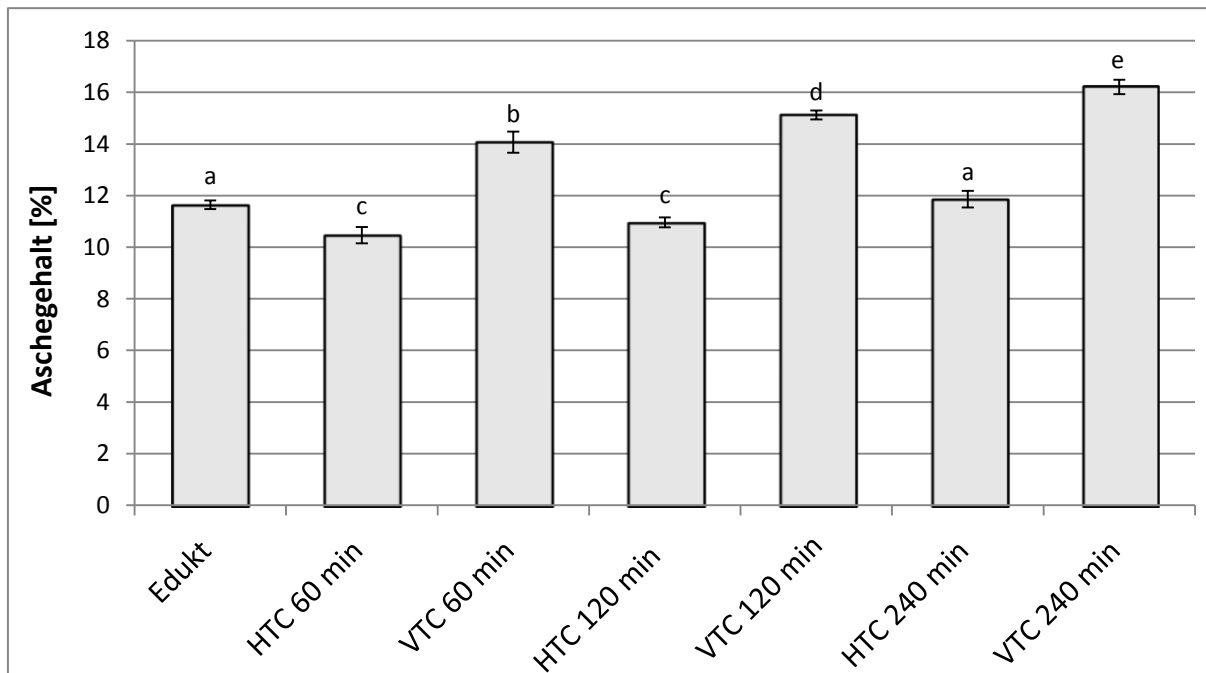


Abb. 4-3: Aschegehalte mit den Standardabweichungen im Vergleich ($n = 9$); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin

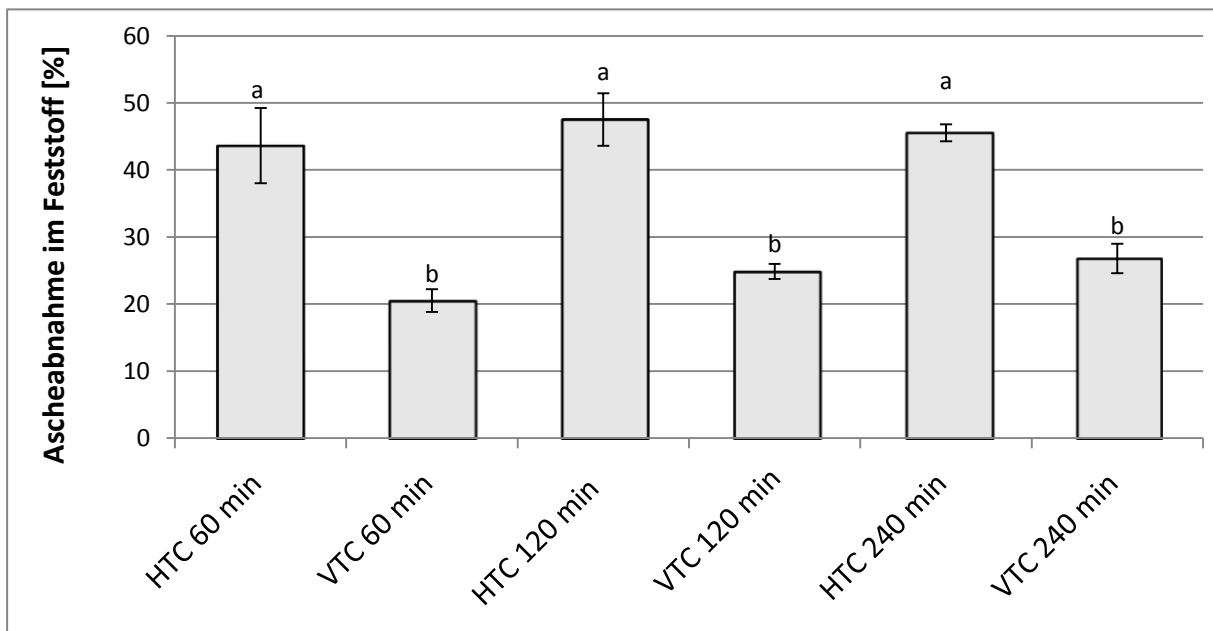


Abb. 4-4: Ascheabnahme im Feststoff mit Standardabweichung im Vergleich ($n = 9$); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin

Da bei gleichem Edukt und gleichen Versuchsbedingungen ein signifikanter Unterschied zwischen den Aschegehalten der Produkte aus der HTC und VTC besteht (siehe *Abb. 4-3*), kann dieser auf die unterschiedlichen Anteile an Wasser im Prozess zurückgeführt werden.

Ohne Verlust an Asche ergibt sich bei einem hypothetischen organischen Masseverlust im Feststoff von 30 % bei einem Aschegehalt des Eduktes von 12 % ein Aschegehalt von 16 % im Produkt. Lediglich in der VTC wird dieser bei 240 Minuten erreicht. Allerdings beträgt der auf die Masse bezogene Verlust an organischer Substanz hier mehr als 30 % (siehe *Abb. 4-2*)). Somit reduziert sich in beiden Prozessen die Masse an Asche im Feststoff. Dies gibt *Abb. 4-4* wieder, in der die Ascheabnahme im Feststoff in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen ist. Die Berechnung dieser Abnahme erfolgt nach *Gleichung 8*.

$$\gamma A_{Reduktion,i,j} = \frac{mA_{Input,i,j} - mA_{Output,i,j}}{mA_{Input,i,j}} \quad (8)$$

$\gamma A_{Reduktion,i,j}$ – Ascheabnahme des Feststoffs der i-ten Probe des j-ten Versuchs

$mA_{Input,i,j}$ – Masse Asche des Inputs der i-ten Probe des j-ten Versuchs

$mA_{Output,i,j}$ – Masse Asche des Outputs der i-ten Probe des j-ten Versuchs

Wie *Abbildung 4-4* zeigt, ist die Abnahme der Asche im Feststoff sowohl bei der HTC als auch bei der VTC unabhängig von der Haltezeit. Im Mittel beträgt die Ascheabnahme in der HTC $(46 \pm 2) \%$ und in der VTC $(24 \pm 3) \%$. Damit führt die HTC zu Produkten, die ein besserer Brennstoff sind.

Tab. 4-3: Auswertung des Aschegehaltes und der Ascheabnahme im Feststoff; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
Aschegehalt	X	X	X	<ul style="list-style-type: none"> - Produkt der VTC hat einen höheren Aschegehalt - Aschegehalt des Produktes nimmt in beiden Prozessen mit der Haltezeit zu
Ascheabnahme im Feststoff	X	X	X	<ul style="list-style-type: none"> - Produkte der HTC weisen eine höhere Ascheabnahme im Feststoff auf - Kein Unterschied mit der Haltezeit

4.1.3 Flüchtige Bestandteile, C_{fix} und brennbare Bestandteile

Die Ermittlung der flüchtigen Bestandteile folgt den Vorgaben aus DIN EN 15148:2010-03 und wurde bei $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$ durchgeführt. Es wurden Quarzglasiegel mit einem Deckel, sowie ein Stahlgestell zur Mehrfachbestimmung verwendet, das mit einem 2 mm dicken Tiegeluntersatz aus Keramik entsprechend den Vorgaben der Norm ausgestattet war. Die Proben wurden vorab wie für die Aschegehaltsbestimmung zerkleinert, im Trockenschrank bei 105°C getrocknet und bis zur Analyse im Exsikkator gelagert (siehe Abschnitt 4.1.12). Vor der Einwaage wurden die Tiegel im Muffelofen bei der zu analysierenden Temperatur behandelt und bei Raumtemperatur abgekühlt. Die vorbehandelten Tiegel wurden im Exsikkator gelagert. Die abgewogenen Proben wurden für 7 Minuten \pm 5 Sekunden im Ofen bei 900°C thermisch behandelt, kühlten anschließend auf einer Metallplatte bis auf $(40 \pm 10)^\circ\text{C}$ ab und wurden anschließend im Exsikkator gelagert.

Zur besseren Einordnung der Ergebnisse wurde neben der Darstellung der flüchtigen Bestandteile die gemeinsame Darstellung mit dem fixen Kohlenstoff (C_{fix}), und dem Aschegehalt gewählt. Hierdurch ist die Summe an brennbarer Substanz als Summe aus C_{fix} und flüchtigen Bestandteilen ersichtlich. Die Berechnung der flüchtigen Bestandteile erfolgte nach Gleichung 9 und die Berechnung des fixen Kohlenstoffs nach Gleichung 10.

$$A_{D,j,k} = \frac{mA(900\text{ }^{\circ}\text{C})_{i,j,k}}{m_{i,j,k}} \quad (9)$$

- $A_{D,i,j,k}$ – Flüchtige Bestandteile des Materials k der i-ten Probe des j-ten Versuchs
- $mA(900\text{ }^{\circ}\text{C})_{i,j,k}$ – Masse Asche der bei 900 °C behandelten i-ten Probe des Materials k des j-ten Versuchs
- $m_{i,j,k}$ – Masse der i-ten Probe des Materials k des j-ten Versuchs

Sowohl bei der HTC als auch bei der VTC werden die Anteile an flüchtigen Bestandteilen reduziert, wobei sie bei den Produkten aus der VTC geringer sind (siehe *Abb. 4-5*). Mit zunehmender Haltezeit verringern sie sich weiter: Bei der HTC konnten die Anteile an flüchtigen Bestandteilen von eingangs 59 % auf 47 % nach 240 Minuten reduziert werden und bei der VTC auf 40 %. Die Ergebnisse sind mit denen der Literatur vergleichbar [9, 33].

$$C_{fix,i,j,k} = mTS_{i,j,k} - A_{D,i,j,k} - mA_{i,j,k} \quad (10)$$

- $C_{fix,i,j,k}$ – fixer Kohlenstoff der i-ten Probe des Materials k des j-ten Versuchs
- $A_{D,i,j,k}$ – Flüchtige Bestandteile des Materials k der i-ten Probe des j-ten Versuchs
- $mTS_{i,j,k}$ – Masse Trockensubstanz des Materials k der i-ten Probe des j-ten Versuchs
- $mA_{i,j,k}$ – Masse Asche des Materials k der i-ten Probe des j-ten Versuchs

Abbildung 4-6 zeigt die Ergebnisse der Immediatanalyse an. Die Aschegehalte, der Anteil an fixem Kohlenstoff sowie die flüchtigen Bestandteile der Materialien sind für den Vergleich miteinander kumuliert aufgetragen. Der Anteil an fixem Kohlenstoff nimmt mit steigender Haltezeit zu (vergleiche mit *Abb. 4-6*). Beide Verfahren führen lediglich bei einer Haltedauer von 120 Minuten zu unterschiedlichen Produkten, dieser Unterschied ist aber nach 240 Minuten nicht mehr vorhanden. Hinsichtlich des Summenparameters aus C_{fix} und den flüchtigen Bestandteilen ergibt sich ein einheitliches Bild: Die Produkte der HTC weisen in

jedem Fall einen höheren Anteil an brennbarer Substanz auf. Der Parameter nimmt in beiden Verfahrensführungen mit der Zeit ab. Nur nach 60 und 120 Minuten Haltezeit ist der Summenparameter im Produkt höher als im Edukt.

Tab. 4-4: Auswertung der flüchtigen Bestandteile und der brennbaren Bestandteile;
Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
Flüchtige Bestandteile	X	X	X	<ul style="list-style-type: none"> - VTC weist weniger flüchtige Bestandteile auf - Nehmen bei beiden Prozessen mit der Zeit ab
Brennbare Bestandteile	X	X	X	<ul style="list-style-type: none"> - HTC weist höhere Werte auf - Nehmen bei beiden Prozessen mit der Zeit ab

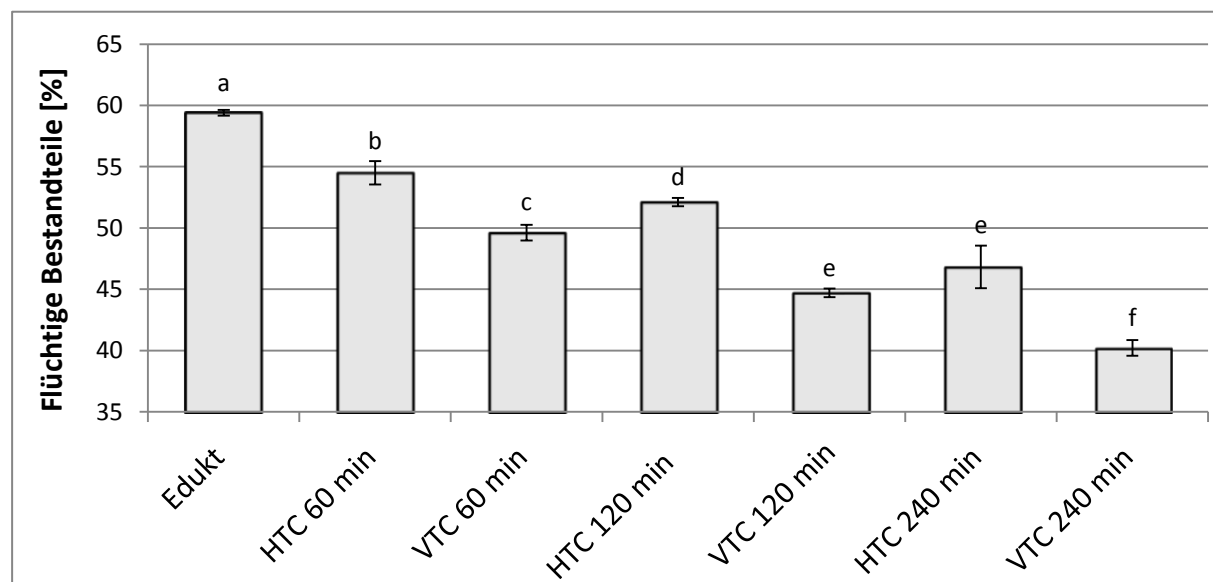


Abb. 4-5: Anteil der flüchtigen Bestandteile mit den Standardabweichungen im Vergleich ($n = 9$); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin

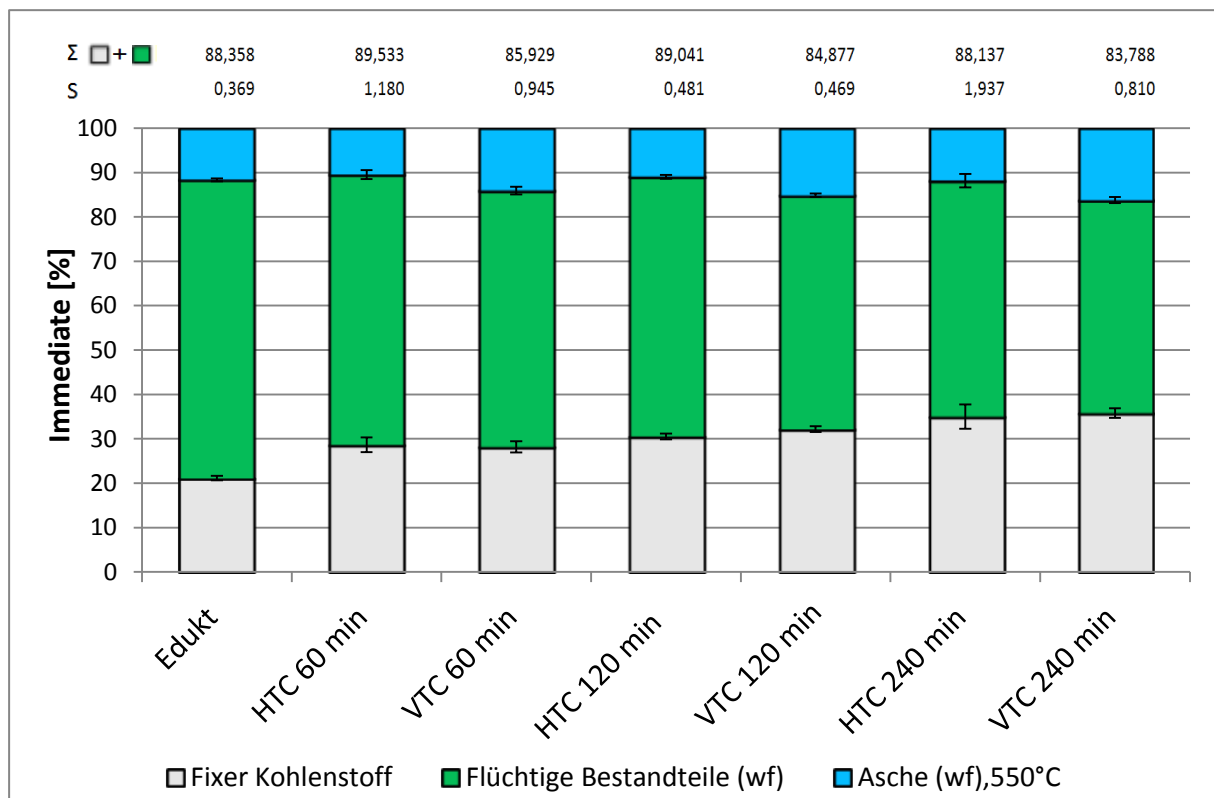


Abb. 4-6: Gemeinsame Darstellung des Cfix, der flüchtigen Bestandteile und der Aschegehalte (hier als Asche bezeichnet) mit den Standardabweichungen

4.1.4 Spurenelemente

Wie in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt, wird in beiden Prozessen der Anteil an mineralischer und organischer Substanz im Feststoff reduziert. In diesem Teil der Auswertung wird gezeigt, bei welchem Element die Masseanteile im Feststoff zu- bzw. abnimmt und wie stark.

Abweichend von der eingangs beschriebenen Versuchsdurchführung wurden für die hier ermittelten Ergebnisse Mischproben aus den Versuchen 1 bis 3 (VTC, 60min), 7 bis 9 (VTC, 240min), 10 bis 12 (HTC, 240min) und 16 bis 18 (HTC, 60min) verwendet und mittels Doppelbestimmung untersucht. Die Analysen führte das Analysenlabor Eurofins Umwelt Ost GmbH, Niederlassung Freiberg, durch. Es wurden zwei verschiedene Verfahren zur Bestimmung gewählt: Mikrowellendruckaufschluss und Oxidationsanalyse.

Zur Bestimmung der Spurenelemente nach einem Mikrowellendruckaufschluss mit einem Massenspektrometer wurden die Proben gemäß der DIN 22022-1:2001-02 entnommen und vorbereitet. Im ersten Schritt der Probenvorbereitung wurden die Proben auf eine Korngröße von kleiner 1 mm zerkleinert. Die Mahlvorrichtung der Analysenmühle bestand aus Achat. Im

zweiten Schritt erfolgte der Probenaufschluss mittels Mikrowellenbeheizung entsprechend der DIN. Hierbei gelangen die organischen Bestandteile der Proben sowie die Spurenelemente in Lösung (Erwärmung auf 240 °C bei erhöhtem Druck, Zugabe von Fluorwasserstoffsäure (suprapur 40% Massenanteil) und Salpetersäure (suprapur 65% Massenanteil)). Anschließend wurden die Spurenelemente in der Messlösung in einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt. Das verwendete ICP-MS-Verfahren wurde gemäß der DIN EN ISO 17294-2 angewendet. Entsprechend der Norm werden die Ergebnisse für die Elemente in mg/kg angegeben.

Die Messlösung wird mittels Pumpe und Argon als Trägergas im Zerstäuber in ein Aerosol überführt. Das Aerosol wird mittels Injektor in das Plasma der Fackel geleitet. Das Aerosol wird stark erhitzt, wodurch eine Desolvatisierung, Atomisierung und Ionisierung eintritt. Mittels differentielltem Vakuumsystem und Ionenoptik werden die Ionen des Plasmas gebündelt und in das Hochvakuum des Massenspektrometers überführt. Auf Basis des Verhältnisses von Masse zu Ladung werden die Ionen voneinander getrennt. Zur Massentrennung gibt es prinzipiell drei Verfahren, die aufgrund der jeweils enthaltenen Technik eine andere Auflösung und Nachweisempfindlichkeit haben: Quadrupol-Massenspektrometer, Flugzeitmassenspektrometer und Magnet-Sektorfeld-Massenspektrometer. Die Ionen gelangen nun zum Detektor, der die Ionen registriert und die erhaltenen Informationen an einen Rechner weiterleitet. Mit Hilfe von Datenbanken und standardisierten Referenzproben erfolgt die Auswertung. Aufgrund von physikalischen und spektroskopischen Interferenzen ergeben sich Fehler in der Messung. Diese können durch Verdünnung der Messlösung, Variation der Plasmatemperatur, eine Interelementarkorrektur, Zugabe eines Standards zur Messlösung und eine höhere Auflösung verringert werden. Die Ungenauigkeit der eigenen Ergebnisse zeigt sich direkt in *Abbildung 4-7* bei den Elementen Barium, Calcium, Silicium und Zink. Einige Proben weisen bei dem auf die Masse bezogenen Erhalt der Elemente einen Wert oberhalb von 100 % auf.

Die Ergebnisse der Untersuchung in *Tabelle 4-5* zeigen eine grundsätzlich ähnlich Zusammensetzung der Proben: Die Messergebnisse eines Elements liegen bei dem jeweiligen Verfahren in der gleichen Größenordnung vor und das Verhältnis eines Elementes zu einem anderen Elemente bleibt unverändert. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass der elementspezifische Fehler bei allen Ergebnissen in der gleichen Größenordnung liegt und damit grundlegende Erkenntnisse aus den Daten gewonnen werden können. Der Einfluss der Haltezeit wird nicht ausgewertet.

Um darzustellen, wie sich der Masseanteil eines Elements im Feststoff mit der Prozessführung ändert, wird hierfür der Parameter Erhalt des jeweiligen Spurenelements I eingeführt. Dieser kennzeichnet entsprechend dem Wert, wie viel von der Inputmasse nach

dem Prozess im Feststoff wiedergefunden wurde (siehe *Gleichung 11*) Dies schließt die Verringerung der Masse an mineralischen Komponenten sowie die infolge von chemischen Reaktionen verringerte Masse an organischer Substanz ein, da mit dem auf die Masse bezogenem Verbleib der Trockensubstanz im Feststoff verglichen wird. Dieser wird im Diagramm „Massenerhalt“ genannt. In *Abbildung 4-7* werden zur Verdeutlichung der Anreicherung Buchstaben angegeben.

$$\gamma l_j = \frac{ml_{Output,j}}{ml_{Input,j}} \quad (11)$$

γl_j - Erhalt des Spurenelements l des Versuchs j im Feststoff

$ml_{Output,j}$ – Masse des Spurenelements l des Versuchs j im Produkt

$ml_{Input,j}$ - Masse des Spurenelements l des Versuchs j im Edukt

Nach *Abbildung 4-7* ist die Abnahme der gesamten Masse an Feststoff größer als die Abnahme an Masse der Elemente Aluminium, Barium, Calcium, Kupfer, Eisen, Mangan, Strontium und Zink. Bei den anderen Elementen ist der Trend nicht einheitlich. Die Masse an Cobalt nimmt in ähnlichem Maße ab wie die organischen Feststoffanteile und bleibt daher im Masseanteil des Produktes unverändert. Eindeutig ist der Masseerhalt von Aluminium bei der HTC größer als bei der VTC. Der Masseerhalt von Calcium, Kalium, Mangan, Natrium, Phosphor und Silicium ist bei der VTC größer.

Die Oxidationsanalyse erfolgte nach der DIN 51729 Teil 1 und Teil 11 an der Asche der Probe. Entgegen der für den Aschegehalt relevanten Norm für Biobrennstoffe wurde die Probe statt bei 550 °C über 2 Stunden bei einer Temperatur von 815 °C behandelt. Aufgrund der Veraschung bei höherer Temperatur gehen leicht flüchtige anorganische Verbindungen in die Gasphase über, oxidieren anorganische Verbindungen und treten Verlust an Kohlenstoffdioxid aus der Zersetzung von Carbonaten auf [75]. Zur Oxidationsanalyse diente ein optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Die Ionen bzw. angeregten Atome werden hier genauso wie bei der ICP-MS erzeugt. Unterschiede bestehen in der Messtechnik: Beim Massenspektrometer werden die Ionen und angeregten Atome selbst beschleunigt und treffen, nach ihrer Masse selektiert, an verschiedenen Stellen des Detektors auf. Beim optischen Emissionsspektrometer untersucht man das von den Ionen bzw. angeregten Atomen emittierte Licht. Die Ionen bzw. angeregten Atome strahlen ein für sie charakteristisches Linienspektrum aus, wenn sie in den Grundzustand zurückfallen. Dieses Licht wird durch einen Chromator in ein

Tab. 4-5: Darstellung der Gehalte an Spurenelementen [mg/kg] nach ICP-MS

Spurenelement	Edukt	VTC 60	HTC 60	VTC 240	HTC 240
Aluminium	270	280	370	280	450
Barium	10	15	17	15	17
Calcium	3850	5250	5090	7480	6280
Cobalt	2	2	1	2	2
Chrom	9	4	11	5	5
Kupfer	10	12	13	15	16
Eisen	980	1100	1130	1390	1250
Kalium	17300	15300	8790	14500	9280
Magnesium	1470	2540	3850	2140	3120
Mangan	220	310	270	370	330
Natrium	610	560	390	530	370
Nickel	6	4	4	6	5
Phosphor	9590	12200	8210	13100	9890
Blei	< 1	< 1	< 1	1	< 1
Schwefel	2830	2870	2660	2930	3000
Silicium	17000	24900	17500	28400	22900
Strontium	12	16	16	20	20
Titan	21	26	20	89	24
Vanadium	< 1	< 1	1	1	1
Zink	80	120	120	140	170
Zirkon	2	1	< 1	< 1	< 1

zweidimensionales Spektrum aufgespalten. Die Intensität der elementspezifischen Wellenlängen wird vom Detektor ermittelt. Entsprechend der DIN 51729 Teil 11 werden die ermittelten Elementmassen als Oxid-Massenanteile höchster Oxidationsstufe angegeben. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 4-7* zusammengestellt.

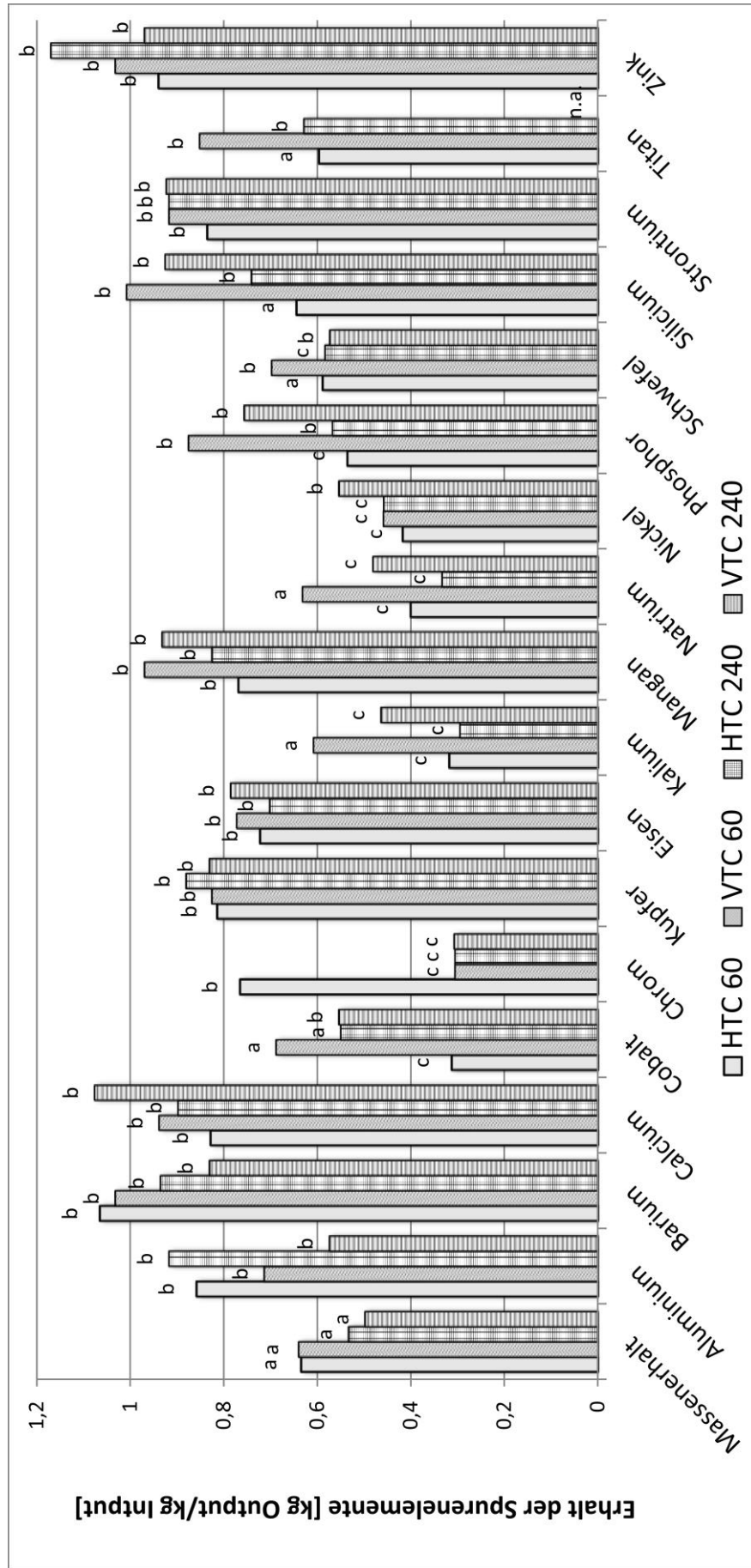


Abb. 4-7: Erhalt der Spurenelemente im Vergleich zum Verbleib der Trockensubstanz im Feststoff (hier als „Masserhalt“ bezeichnet) ($n = 2$); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied zum Verbleib der organischen Trockensubstanz im Feststoff (kurz „Masserhalt“) hin

Wie *Tabelle 4-6* zeigt, sind die wesentlichen Verbindungen der Biokohlenasche Kalium-, Magnesium-, Phosphor- und Siliciumoxid. Sie machen mehr als 80 % der Ascheverbindungen aus. Die Biokohlen haben einen ähnlichen SiO_2 -Gehalt wie Steinkohle. Aufgrund des fehlenden Al_2O_3 , CaO und der hohen Gehalte an K_2O und P_2O_5 sind sie aber eher mit einem Biobrennstoff als einer fossilen Kohle vergleichbar [84]. Bei beiden Prozessen sinkt der Kaliumgehalt im Produkt. Die Reduktion bei der HTC mit 7,8 Ma.-% nach 60 Minuten Haltezeit größer als bei dem Produkt der VTC mit 5,2 Ma.-%. Bei 240 Minuten Haltezeit verringert sich die Reduktion mit 5,5 Ma.-% bei der HTC gegenüber der VTC mit 3,8 Ma.-%. Die VTC führt mit +1,6 bzw. +1,8 Ma.-% im Vergleich zum Edukt zu einem leicht höheren Magnesiumgehalt im Produkt und die HTC mit 0,4 bzw. 1,3 Ma.-% zu einem leicht niedrigeren Gehalt. Der Anteil an Siliciumoxid wurde sowohl durch die HTC als auch durch die VTC nach 60 Minuten Haltezeit stärker gesteigert: In der HTC um 7,2 Ma.-% und in der VTC um 2,9 Ma.-%. Nach 240 Minuten Haltezeit sinkt der Gehalt in beiden Prozessen wieder, liegt aber immer noch oberhalb des Eduktes. Bei Kaliumoxid und Phosphorpentoxid sinkt der Gehalt der jeweiligen Verbindung zu Beginn gegenüber dem des Eduktes und ist dann bei 240 Minuten leicht angestiegen.

Die Ergebnisse der ICP-OES bestätigen die Ergebnisse der ICP-MS. Mehr als 80 Ma.-% der Asche sind auf Verbindungen mit den Elementen Kalium; Magnesium, Phosphor und Silicium zurückzuführen. Somit zeigt sich bei den hier verwendeten Proben kein Unterschied in der Aschezusammensetzung bei den Hauptbestandteilen aufgrund unterschiedlicher Veraschungstemperaturen. Die Ergebnisse der HTC-Produkte sind mit den Ergebnissen für eine Haltezeit von 5 Minuten nach [84] für Kalium, Magnesium, Natrium, Aluminium und Eisen vergleichbar.

Tab. 4-6: Vergleich der Aschezusammensetzung von Mischproben ($n = 2$) mit herkömmlichen Brennstoffen (Angaben in [Ma.-%])

	Edukt	VTC 60	HTC 60	VTC 240	HTC 240	Braunkohle	Steinkohle	Fichte	Stroh
						entn. aus	entn. aus	entn. aus	entn. aus
						[71]	[71]	[71]	[71]
	Al ₂ O ₃	0,80	0,90	1,00	0,90	1,00	27,83	2,59	0,59
	BaO	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	n.a.	n.a.	n.a.
	CaO	6,00	6,90	8,30	7,70	9,20	5,21	37,06	9,47
	Fe ₂ O ₃	1,10	1,00	1,50	1,10	1,50	9,93	6,73	1,17
	K ₂ O	15,60	10,40	7,80	11,80	10,10	3,54	9,52	18,07
	MgO	10,60	12,40	9,30	12,20	10,20	2,75	5,38	1,79
	MnO	0,20	0,30	0,30	0,30	0,30	n.a.	n.a.	n.a.
	Na ₂ O	0,60	0,50	0,70	0,40	0,40	1,18	1,97	0,20
	P ₂ O ₅	19,80	18,70	19,00	20,20	19,30	0,49	3,42	2,25
	SO ₃	3,90	2,80	3,10	3,10	40,24	4,42	3,21	0,98
	SiO ₂	40,30	43,20	47,50	39,60	11,07	43,46	29,61	65,43
	TiO ₂	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	1,08	0,1	0,1
	V ₂ O ₅	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	n.a.	n.a.	n.a.

Tab. 4-7: Auswertung der Spurenelemente; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
Spurenelemente	X	n.a.	X	<ul style="list-style-type: none"> - Der Masseerhalt von Aluminium im Feststoff ist bei der HTC im Vergleich zur VTC größer - Der Masseerhalt von Calcium, Kalium, Mangan, Natrium, Phosphor und Silicium im Feststoff ist bei der VTC größer als im Vergleich zur HTC

4.1.5 Ascheschmelzverhalten

Abweichend von der eingangs beschriebenen Versuchsdurchführung wurden für diese Analyse je eine Mischprobe aus den Versuchen 1 bis 3 (VTC, 60 min), 7 bis 9 (VTC, 240 min), 10 bis 12 (HTC, 240 min) und 16 bis 18 (HTC, 60 min) verwendet und mittels Dreifachbestimmung untersucht. Die abweichende Durchführung ist durch die zur Verfügung stehende Probenmenge begründet.

„Die Brennstoffaschen haben hinsichtlich des Verhaltens ihrer anorganischen Bestandteile bei Verbrennungs- und Vergasungsprozessen beträchtliche Unterschiede. Von besonderer Bedeutung sind hierbei die Menge der Asche sowie der Gehalt der enthaltenen Mineralien. [...] [So] gibt es Elemente wie Calcium und auch Magnesium, die im Verbrennungsprozess den Schmelzpunkt erhöhen, und welche wie Kalium und Natrium, die [...] [ihn senken].

Da die chemische Zusammensetzung keinen sicheren Rückschluss auf das Ascheschmelzverhalten zulässt, wurden die Untersuchungen mit Hilfe eines physikalischen Verfahrens [...] durchgeführt. Als Analysegerät diente das Gerät AF 700 der Firma Leco. Dieses Gerät arbeitet auf Grundlage des Video-Verfahrens, bei dem der Schmelzverlauf durch Aufnahmen von Schattenbildern des Probekörpers [zu den jeweiligen Stadien der Schmelze] [...] [mit den dazugehörigen] Temperaturen [festgehalten] wird.“ (entn. aus [74]) Zur Analyse wurden die Proben mit Hilfe eines Achatmörser auf < 0,063 mm zerkleinert und zu einem Zylindern mit einer Höhe von 3 mm und einem Durchmesser von 3 mm geformt. Die Asche wurde entgegen der Norm bei 550 °C hergestellt, um den relevanten Einfluss aller Ascheverbindungen auf das Schmelzverhalten zu ermitteln. Die Untersuchung erfolgte entsprechend der DIN 51730 in oxidierender Atmosphäre.

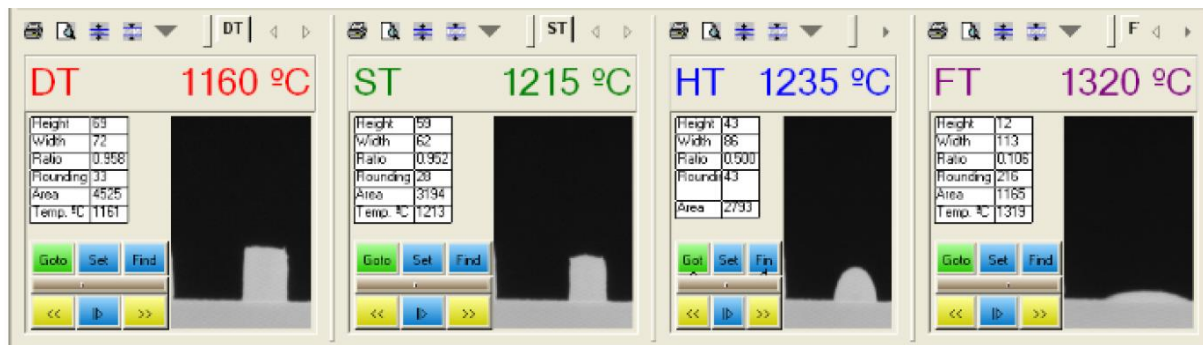


Abb. 4-8: Darstellung einer optischen Auswertung des Ascheschmelzverhaltens [74]

Das Ascheschmelzverhalten wird nach DIN 51730 durch die folgenden vier Temperaturen charakterisiert; die Erläuterungen wurden der DIN 51730 entnommen:

- 1. Erweichungstemperatur A:** „Temperatur, bei der erste Anzeichen des Erweichens der Asche vorliegen. Beispiel: Rundwerden der Kanten, Probekörper beginnt zu blähen“, abgekürzt mit DT.
- 2. Sphärische Temperatur B:** „Temperatur, bei der der Probekörper eine kugelähnliche Form hat und der geschmolzene Probekörper so hoch ist wie sein Durchmesser“, abgekürzt mit ST.
- 3. Halbkugeltemperatur C:** „Temperatur, bei der der Probekörper angenähert die Form einer Halbkugel hat und der geschmolzene Probekörper halb so hoch ist wie sein Durchmesser“, abgekürzt mit HT.
- 4. Fließtemperatur D:** „Temperatur, bei der der Probekörper auf ein Drittel der Höhe, die er bei der Halbkugeltemperatur hatte, auseinander geflossen ist“, abgekürzt mit FT.

Abbildung 4-8 zeigt den Probekörper einer carbonisierten Probe zu den verschiedenen Stadien der Schmelze mit den jeweiligen Temperaturen. Im dargestellten Fall ist die sphärische Temperatur nicht deutlich ausgebildet, da der Probekörper direkt zerfließt.

Alle Versuche führen zu ähnlichen Werten für die Erweichungstemperatur und sphärische Temperatur (siehe Abb. 4-9). Unterschiede bestehen infolge der Carbonisierung bei der Halbkugel- und bei der Fließtemperatur, die höher sind als im Edukt.

Nach [71] wird die Ascheschmelztemperatur durch K_2O erniedrigt und durch MgO und SiO_2 erhöht. Wie die Analyse der Aschezusammensetzung ergab, wurde der Anteil an Kalium durch die Carbonisierung verringert. Der Anteil an MgO wurde Produkt durch die VTC um 1,6

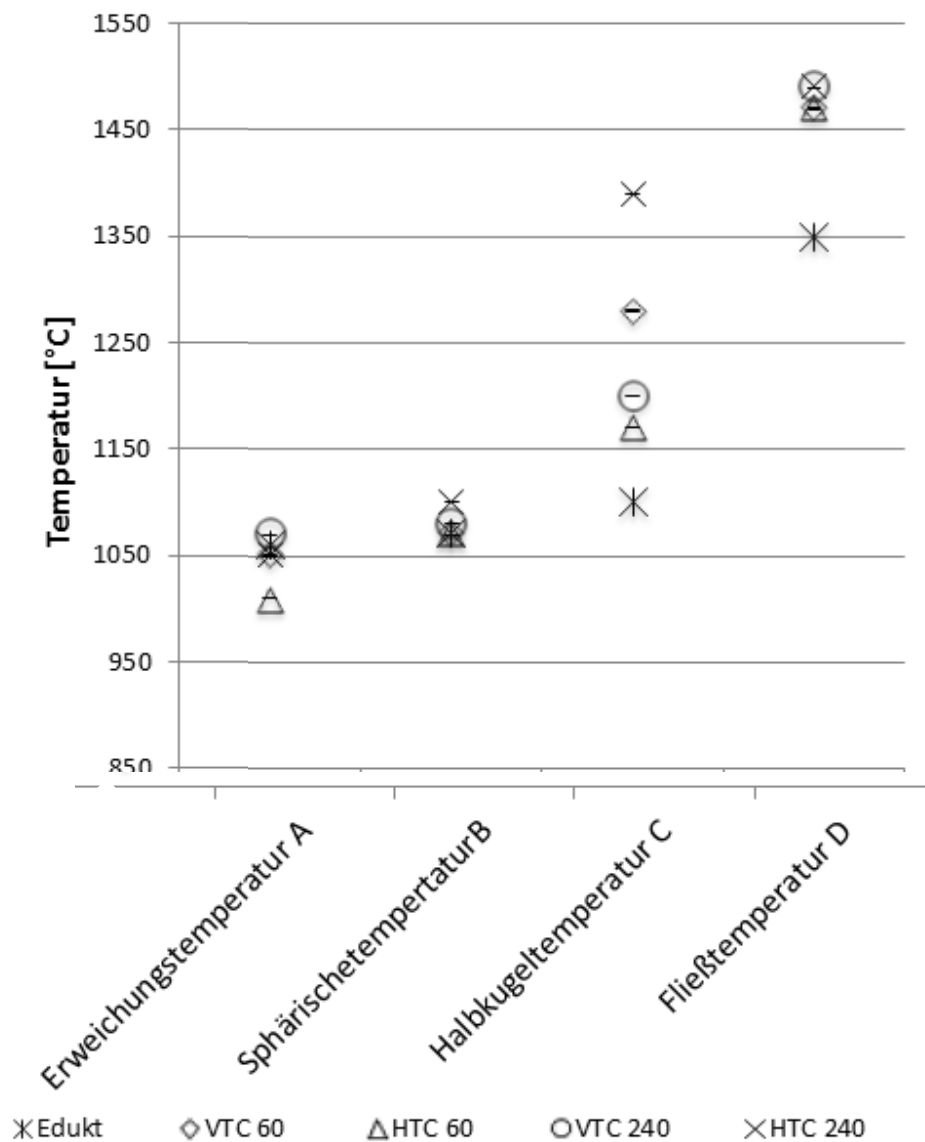


Abb.4-9: Vergleich des Ascheschmelzverhaltens der verschiedenen Mischproben ($n = 3$)

bzw. 1,8 Ma.-% gesteigert und durch die HTC um 0,4 bis 1,3 Ma.-% gesenkt. Dahingegen wurde der Anteil an SiO nach 240 Minuten in der VTC zwar um 0,7 Ma.-% gesenkt, aber nach 60 Minuten um 2,9 Ma.-% gesteigert. Bei der HTC wird der Anteil in jedem Fall gesteigert: um 7,2 Ma.-% nach 60 Minuten und um 1,9 Ma.-% nach 240 Minuten. In Summe stützen die Analyseergebnisse die Befunde anhand des Ascheschmelzverhaltens.

Tab. 4-8: Auswertung des Aschschmelzverhaltens; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
Aschschmelzverhalten	X	n.a.	X	<ul style="list-style-type: none"> - die Halbkugeltemperatur wird bei beiden Verfahren unterschiedlich erhöht - die Fließtemperatur ist vergleichbar, aber gegenüber dem Edukt höher - Kein eindeutiger Unterschied zwischen den Verfahren durch unterschiedliche Verfahrensdauer

4.1.6 Brennwerte

Die Brennwerte wurden nach DIN EN 14918 mit einem Differenzkalorimeter der Firma Parr (Modell 6200) bestimmt. Die Oxidation der Probe wurden bei Sauerstoffüberschuss (30 MPa, Analysenreinheit von mindestens 99,5 Vol.-%) oxidiert. Die Proben befanden sich bei der Verbrennung in einem Bombenkalorimeter, das während des Vorgangs in einem Wasserbad auf konstant 25 °C gehalten wurde. Über einen Metalldraht mit Baumwollfaden wurde die Probe dann gezündet. Zur Kalibrierung der Bombe wurde Benzoesäure verbrannt. Die Analysenproben wurden mittels Labormühle und einem Sternmesser (Edelstahl: AISI 304) zerkleinert und zu einem Pressling mit etwa 1,0 g weiterverarbeitet. Zur Berechnung des wasserfreien Brennwertes wurde der Analysenwassergehalt der Proben nach DIN EN 14774-3 ermittelt. Zur Korrektur des nicht als gasförmiges Schwefeldioxid, sondern als wässrige Schwefelsäure vorliegenden Schwefels wird der Standardwert von 302 J/mmol angesetzt. Der berechnete Brennwert gibt den Brennwert bei konstantem Volumen an.

Zum Vergleich der wasser- und aschefreien Brennwerte wurden mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung die Mittelwerte und Standardabweichungen errechnet.

Nach 240 Minuten Haltezeit konnte der wasser- und aschefreie Brennwert durch die VTC um 6,2 MJ/kg und durch die HTC um 5,5 MJ/kg gesteigert werden. Trotzdem besteht kein signifikanter Unterschied zwischen den Verfahren. Die Wesentliche Brennwertsteigerung wird innerhalb der ersten 60 Minuten erzielt (siehe *Abb. 4-10*). Die Steigerung des Brennwertes beträgt in der VTC um $(16,93 \pm 0,84) \%$ und bei der HTC $(16,54 \pm 0,97) \%$. Die

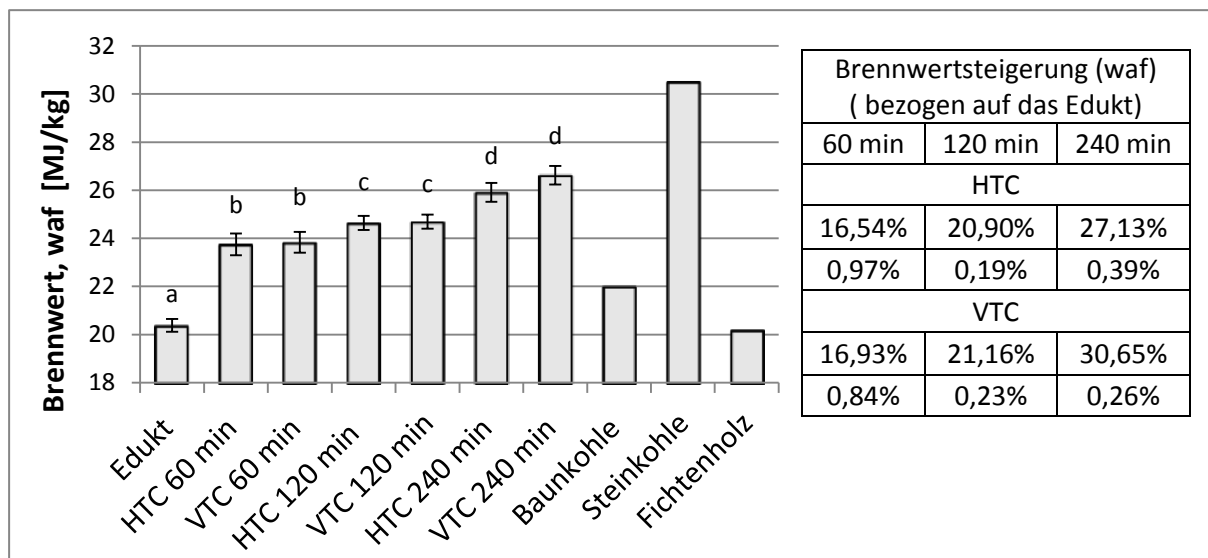


Abb. 4-10: Vergleich der wasser- und aschefreien (waf) Brennwerte mit Angabe der Standardabweichung sowie der Brennwertsteigerung ($n = 9$); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin

Tab. 4--9: Auswertung der Brennwerte; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
Brennwert	O	O	O	<ul style="list-style-type: none"> - Kein Unterschied zwischen den Produkten - Niedriger als bei Steinkohle und höher als bei Braunkohle - Nimmt mit der Zeit zu

zweimalige Verdoppelung der Haltezeit auf 120 min und 240 min führt dahingegen nur zu geringen Steigerungen von ca. 4 % bei 120 min und 6 bis 9 % bei 240 min.

4.2 Chemischer Vergleich

Um die Frage zu klären, ob bei der vapo-thermalen und hydrothermalen Carbonisierung die selben Reaktionswege ablaufen, wurden die Produkte chemisch miteinander verglichen.

Zur Elementaranalyse diente das vario MACRO Cube von Elementar im CHNS-Modus. Zur Kalibrierung des Geräts wurde Sulfanilamid verwendet. Die Kalibrierung erfolgte vor Beginn der Analyse, nach jeder dritten Probe sowie zum Ende. Die Proben wurden vorab mittels Analysenmühle und Sternmesser (Edelstahl: AISI 304) auf < 1 mm zerkleinert. Dann wurden sie 2 Stunden lang bei $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Trockenschrank gelagert. Anschließend wurden die Proben bis zur Analyse in den Exsikkator verbracht. Für die Analysen selbst wurden die Proben mit Wolframoxid in Zinn eingepackt. Wolframoxid bewirkt während der Verbrennung die Bindung von Alkali- und Erdalkalielelementen. Diese würden ohne Zugabe des Oxids das Reduktionsrohr durch Ablagerung auf der Rohrwand schnell zerstören. Die verpackten Proben werden über einen Probenhalter direkt in das Verbrennungsrohr geführt und bei $1.800\text{ }^{\circ}\text{C}$ verbrannt. Die entstehenden Gase werden anschließend durch ein Reduktionsrohr geführt, in dem Stickstoffoxide zu N_2 reduziert werden. Dem folgt die Wasserdampfadsorption. Anschließend werden die einzelnen Gashauptbestandteile N_2 , CO_2 , H_2O und SO_2 selektiv in verschiedenen Trennsäulen zurückgehalten. Nacheinander werden die Säulen für die thermische Desorption erwärmt und die freigesetzten Gase dem Wärmeleitdetektor zugeführt. Der Detektor misst zur Bestimmung der Konzentration des zu analysierenden Gases die Wärmeleitfähigkeit des zu analysierenden Gases im Trägerstrom und vergleicht sie mit einem Referenzgasstrom. Die Konzentrationen werden rechnergestützt in Massengehalte umgerechnet. Über die zusätzliche Eingabe der Analysenfeuchte sowie des Aschegehalts ließ sich die Elementarzusammensetzung auf den Bezug wasser- und aschefrei umrechnen. Der Sauerstoffgehalt wurde errechnet.

In der Elementarzusammensetzung der Proben spielen Schwefel und Stickstoff eine untergeordnete Rolle (siehe Abb. 4-11). Der Wasserstoffgehalt verändert sich nur unwesentlich. Demgegenüber ist der Effekt der Carbonisierung beim Kohlenstoff und Sauerstoff deutlich zu erkennen: Im Edukt sind diese Elemente bezogen auf die Gewichtsanteile, nahezu gleich stark vorhanden. Die Anteile verschieben sich mit der Carbonisierung zugunsten des Kohlenstoffes. Dieser Effekt nimmt sowohl bei der HTC als auch bei der VTC mit zunehmender Haltezeit zu.

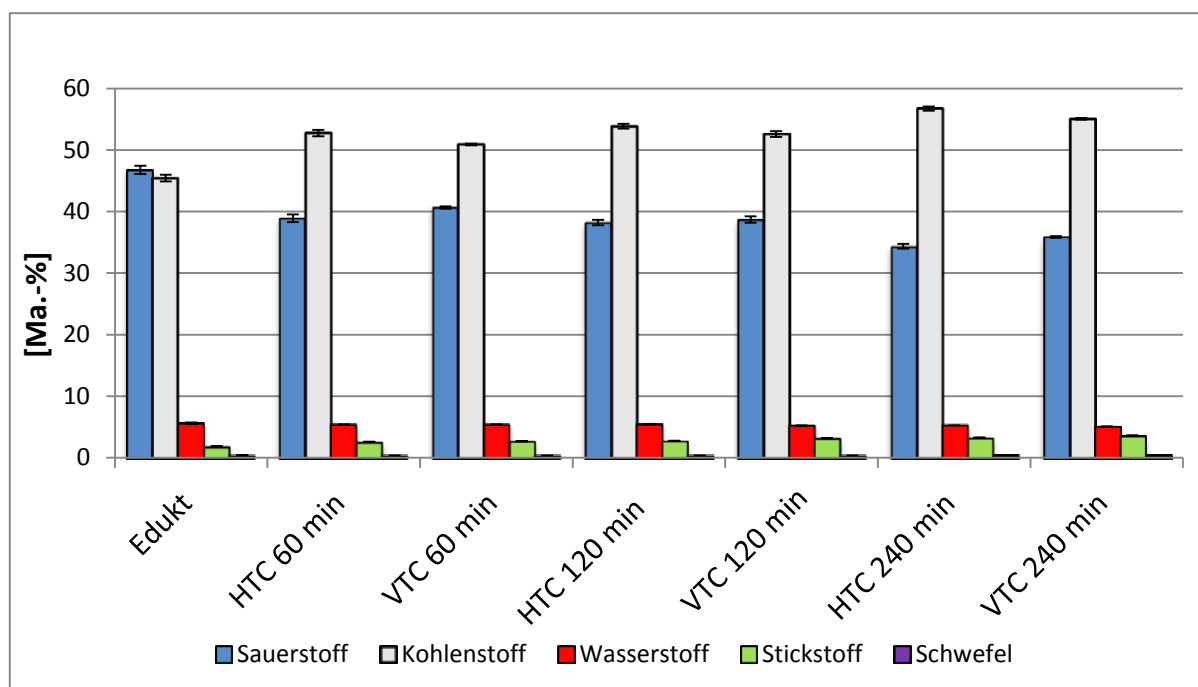


Abb. 4-11: Elementarzusammensetzung des Eduktes und der Produkte (aschefrei) ($n = 9$)

4.2.1 Massebezogener Verbleib der Hauptelemente im Feststoff

Die größte Abnahme an Masse tritt bei allen Hauptelementen während der ersten 60 Minuten auf. Ferner weisen bei beiden Prozessen alle Elemente nach 60 Minuten Haltezeit den gleichen massebezogenen Verbleib im Feststoff auf (siehe Abb. 4-12). Zwischen den Versuchen HTC 120 min und VTC 120 min besteht ebenso kein signifikanter Unterschied. Nach 240 Minuten Haltezeit ist allerdings ein Unterschied festzustellen: Bei der VTC ist der massebezogene Verbleib der Trockensubstanz im Feststoff signifikant geringer als bei der HTC. Insgesamt ist der massebezogene Verbleib im Feststoff für Stickstoff am größten und für Sauerstoff am niedrigsten. Ferner zeigt sich bei der VTC für alle Elemente eine signifikante Abnahme des Verbleibs im Feststoff in Abhängigkeit von der Haltezeit. Demgegenüber ist bei der HTC zwischen einer Haltezeit von 120 und 240 Minuten kein Unterschied zu ermitteln.

Anhand Abbildung 4-12 ist die mit dem Inkohlungsvorgang einhergehende Brennwertsteigerung gut ersichtlich: Sauerstoff wird am stärksten abgebaut, da dieser eine negative Bildungsenthalpie aufweist, steigt der Brennwert mit der Carbonisierung. Der Stickstoff nimmt aufgrund seines geringen Massenanteils keinen wesentlichen Einfluss auf die Brennwertsteigerung.

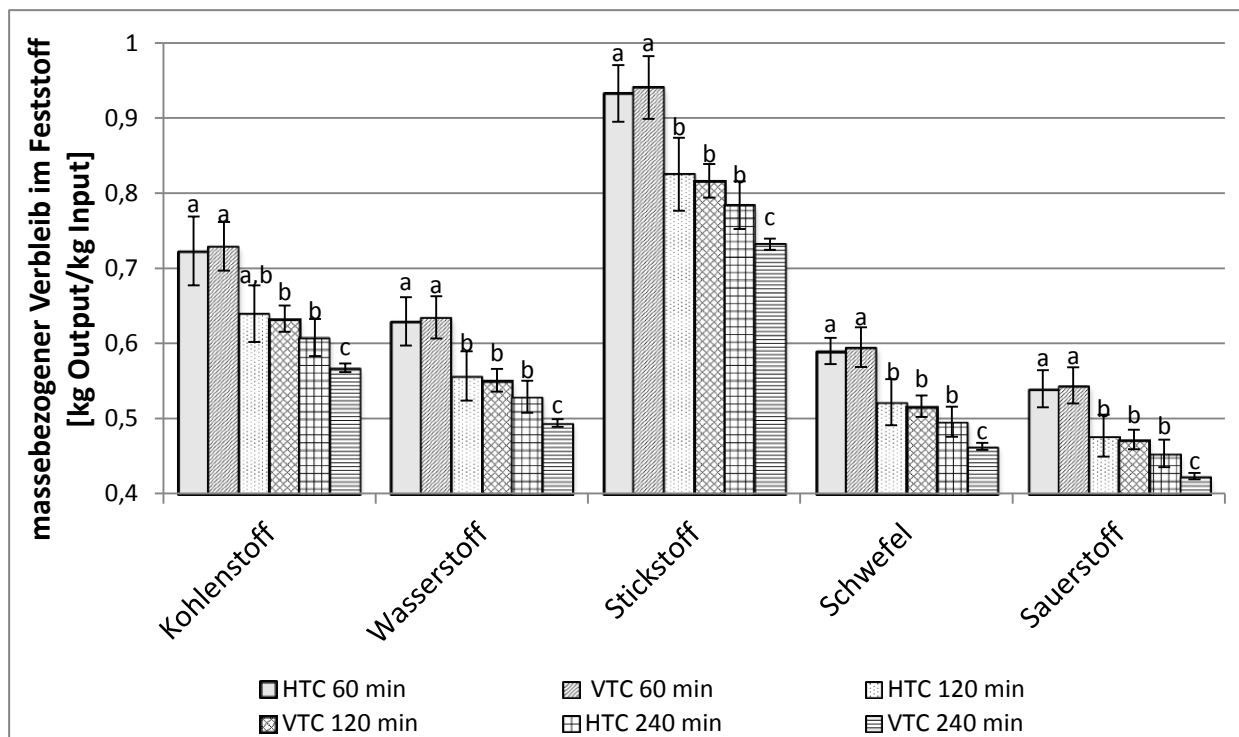


Abb. 4-12: Vergleich des massebezogenen Verbleibs der Hauptelemente im Feststoff hinsichtlich der Prozesse HTC und VTC sowie der Haltezeit ($n = 9$); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin

Tab. 4-10: Auswertung des massebezogenen Verbleibs der Hauptelemente im Feststoff; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
Kohlenstoffverbleib	O	O	X	- Nach 240 Minuten weisen die Produkte aus der VTC einen signifikant niedrigeren massebezogenen Verbleib der Elemente im Feststoff auf als die aus der HTC
Wasserstoffverbleib	O	O	X	
Sauerstoffverbleib	O	O	X	
Stickstoffverbleib	O	O	X	
Schwefelverbleib	O	O	X	

4.2.2 Reaktionsverlauf

Der Reaktionsverlauf wird als Gesamtreaktion vereinfacht im Van-Krevelen-Diagramm dargestellt. Hierzu wurde in *Abbildung 4-13* der relevante Bereich des Van-Krevelen-Diagramms vergrößert dargestellt sowie um die Hilfslinien der chemischen Prozesse Decarboxylierung (Abspaltung von CO_2), der Dehydratisierung (Abspaltung von H_2O) und der Demethanisierung (Abspaltung von CH_4) erweitert. Die angegebene Standardabweichungen wurden mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung ermittelt. In beiden Carbonisierungsprozessen laufen hiernach Decarboxylierungsreaktionen ab (siehe *Abb. 4-13*). Ferner ist eine Zunahme des Inkohlungsgrades mit der Haltezeit zu vermerken. Hierbei zeigt sich schon wie bei der Brennwertsteigerung, dass die Steigerung innerhalb der ersten 60 Minuten am größten ist (vergl. mit Abschnitt 2.1.5).

Dass der Inkohlungsgrad zunimmt, ist zumindest für die HTC bekannt, wie *Abbildung 4-14* wiedergibt. Diese Abbildung wurde im Rahmen einer Literaturstudie erstellt. Hierzu wurde eine Datenbank mit knapp 300 Datensätzen angelegt, die Informationen „zu Prozessparametern, Edukt- und Produktzusammensetzung, Ausbeute, Gasmenge und -zusammensetzung sowie den eingesetzten Katalysatoren“ enthält [54]. Zu den Ausgangsmaterialien zählen Cellulose, Lignin, Holz, Braunkohle, Moos, Harze und Wachse. Die Abbildung enthält darüber hinaus verschiedene Entwicklungsbänder wie dem von Hunt für Typ III Kerogene und dem Kohleband für Votrinite. Bei den hier genannten Kohlebändern handelt es sich um die Darstellung des angenommen natürlichen Inkohlungsverlaufs.

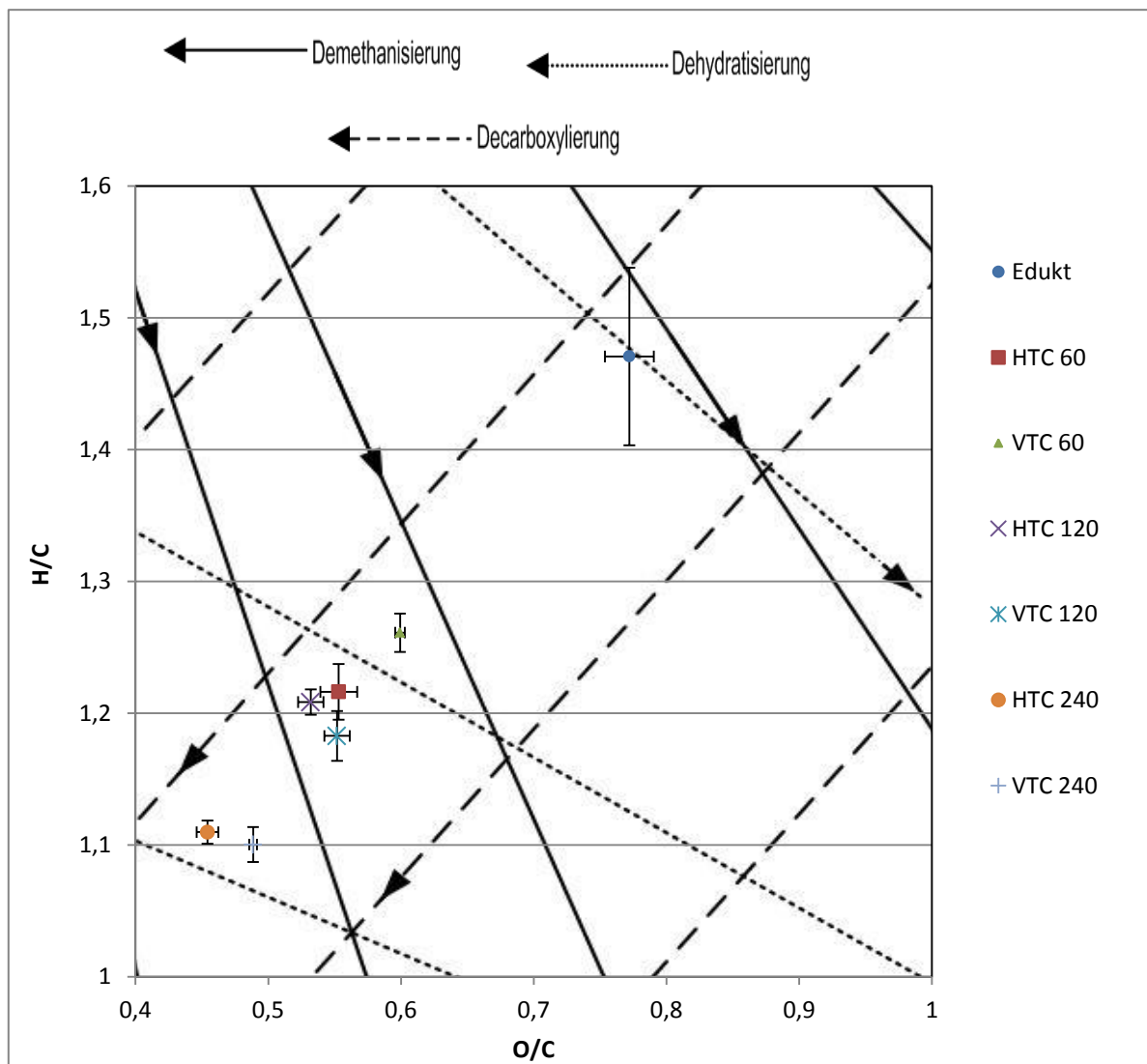


Abb.4-13: Darstellung der atomaren Verhältnisse im van-Krevelen-Diagramm mit den Verläufen zur Demethanisierung, Dehydratisierung und Decarboxylierung

Tab. 4-11: Auswertung des Reaktionsverlaufs; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
Reaktionsverlauf	O	O	O	- beide folgen der Decarboxylierung

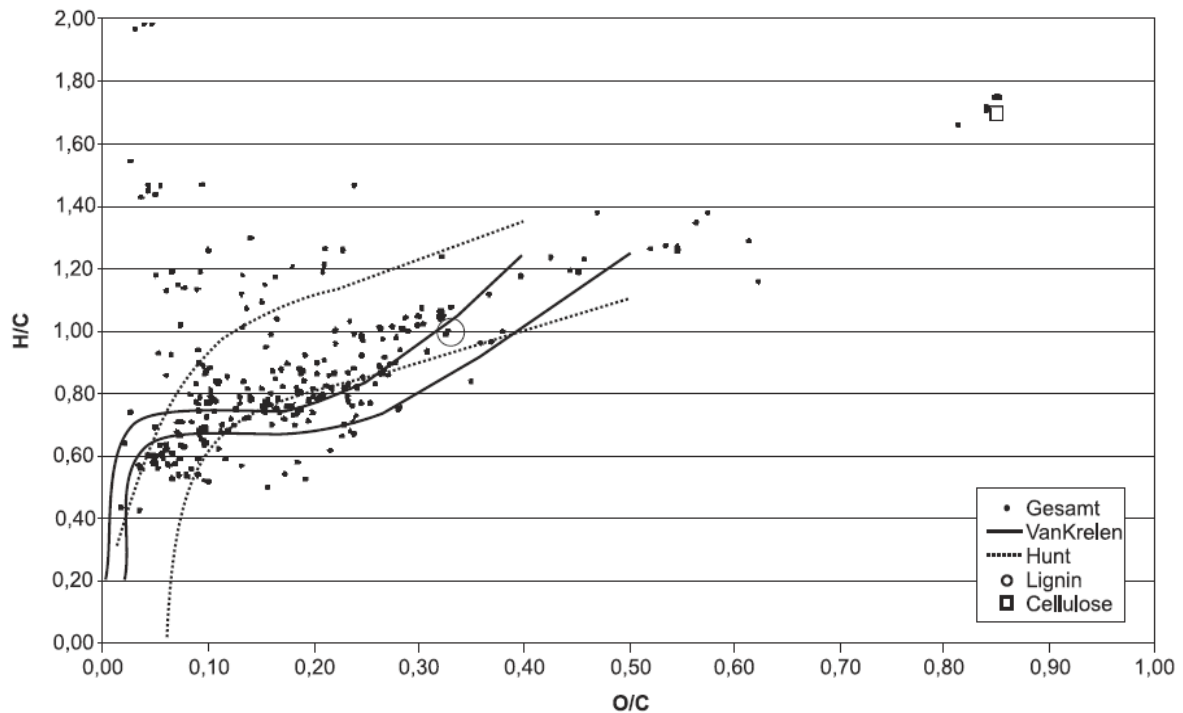


Abb. 4-14: Übersicht über ausgewählte HTC-Versuche (entn. aus [54])

4.2.3 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Abweichend von der eingangs beschriebenen Versuchsdurchführung wurden für diese Analysen je eine Mischprobe aus den Versuchen 1 bis 3 (VTC, 60 min), 7 bis 9 (VTC, 240 min), 10 bis 12 (HTC, 240 min) und 16 bis 18 (HTC, 60 min) verwendet. Von den Proben wurden je 1 bis 2 mg gemahlen und unter Hinzunahme von 200 bis 300 mg KBr zu Presslingen verarbeitet. Die Untersuchung wurde im heute üblichen Wellenzahlbereich von $(400 \text{ bis } 4.000) \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt [85].

Durch die Aufnahme von FT-IR-Spektren können Informationen über die vorhandenen Moleküle sowie deren Bindungen gewonnen werden. Die Spektren geben die Transmission T wieder, also das Verhältnis aus der Intensität der nicht absorbierten IR-Strahlung jeder Wellenlänge, die von der Messzelle registriert wurde, zur Intensität der ausgesendeten IR-Strahlung [85]. Somit wurde bei $T = 1$ bzw. 100 % keine Strahlung vom Prüfstück aufgenommen. Üblicherweise wird zur grafischen Auswertung die Transmission über den Wellenzahlbereich $[\text{cm}^{-1}]$ aufgetragen. Der Bereich unterhalb von 1.500 cm^{-1} charakterisiert die Substanz. Hiermit können Reinsubstanzen eindeutig identifiziert werden. Deshalb wird dieser Bereich als Fingerprint bezeichnet.

Die Proben wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Thermo Nicolet 6700 untersucht. Hierbei wurden die Spektren des Wellenzahlbereiches von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufgenommen. Vorab wurde die Probe mit Kalium-Bromid zu einer Tablette gepresst.

Das für die Untersuchungen verwendete Eingangsmaterial besteht aus Lignocellulose, die ihrerseits in die drei Stoffklassen Lignin, Cellulose und Hemicellulose unterteilt werden kann. Im Zuge der biologischen Aktivität in der Biogasanlage wird im Wesentlichen Hemicellulose zu Methan umgebaut. Dies kann bei Vergleich des FT-IR-Spektrums des Gärrests mit dem der drei Bestandteile der Lignocellulose bestätigt werden: Das Edukt weist zwar ein typisches Biomassetransmissionsspektrum auf, allerdings sind die vor allem für Hemicellulose typischen Banden im fingerprint-Bereich nicht vorhanden (vergl. *Abb. 4-15* mit *Abb. 4-16 bis 4-18*)

Der Fingerprint-Bereich des Gärrests ist mit dem von Cellulose vergleichbar, ebenso der Bereich zwischen 1.800 cm^{-1} und 3.000 cm^{-1} . So werden bei ca. 2.865 cm^{-1} gesättigte C-H-Verbindungen und bei ca. 3.380 cm^{-1} OH-Verbindungen angezeigt, die grundsätzlich auch beim Lignin und bei der Hemicellulose bestehen (vergl. *Abb. 4-16* mit *4-18*). Bei Hemicellulose fehlen aber die Banden bei 2.600 cm^{-1} und 2.730 cm^{-1} (vergl. *Abb. 4-17* mit *4-18*). Das Spektrum im Bereich von 1.800 bis 1.500 cm^{-1} ist dem von Lignin ähnlich: So bestehen auch im Edukt vergleichbare Banden bei 1.500 , 1.600 , sowie bei 1.650 cm^{-1} , die auf C=C-Verbindungen [85] zurückzuführen sind (vergl. *Abb. 4-16* mit *4-15*). Demnach kann davon ausgegangen werden, dass Hemicellulose in der Biogasanlage weitestgehend bis vollständig abgebaut wurde.

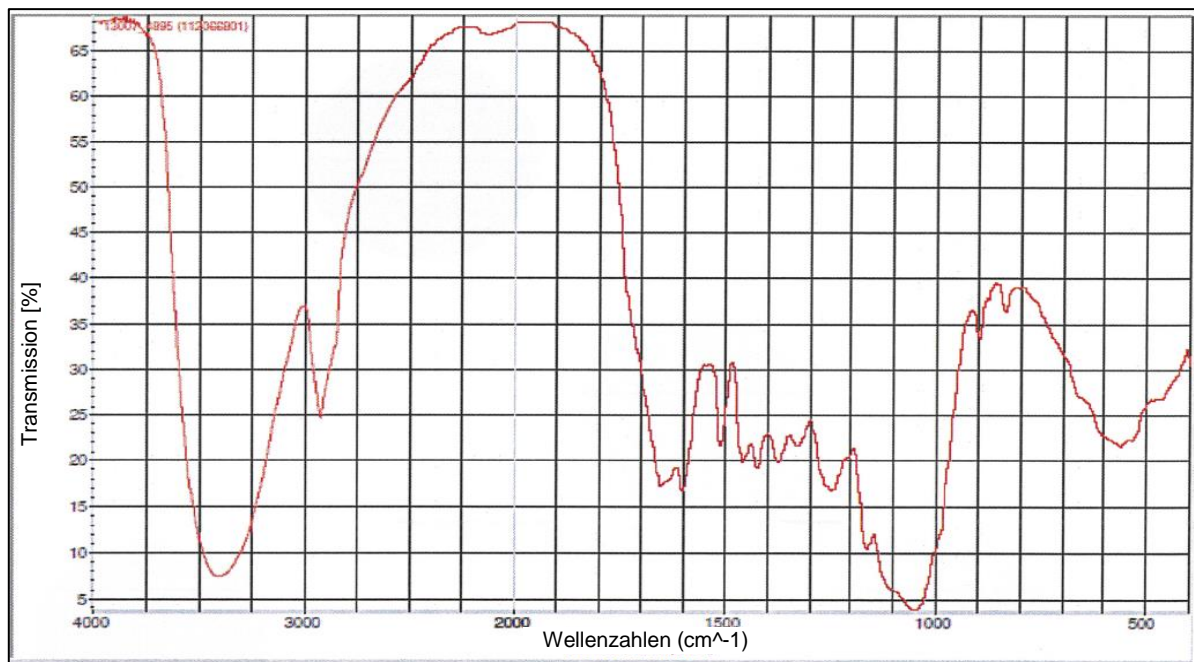


Abb. 4-15: FT-IR-Spektrum des Eduktes

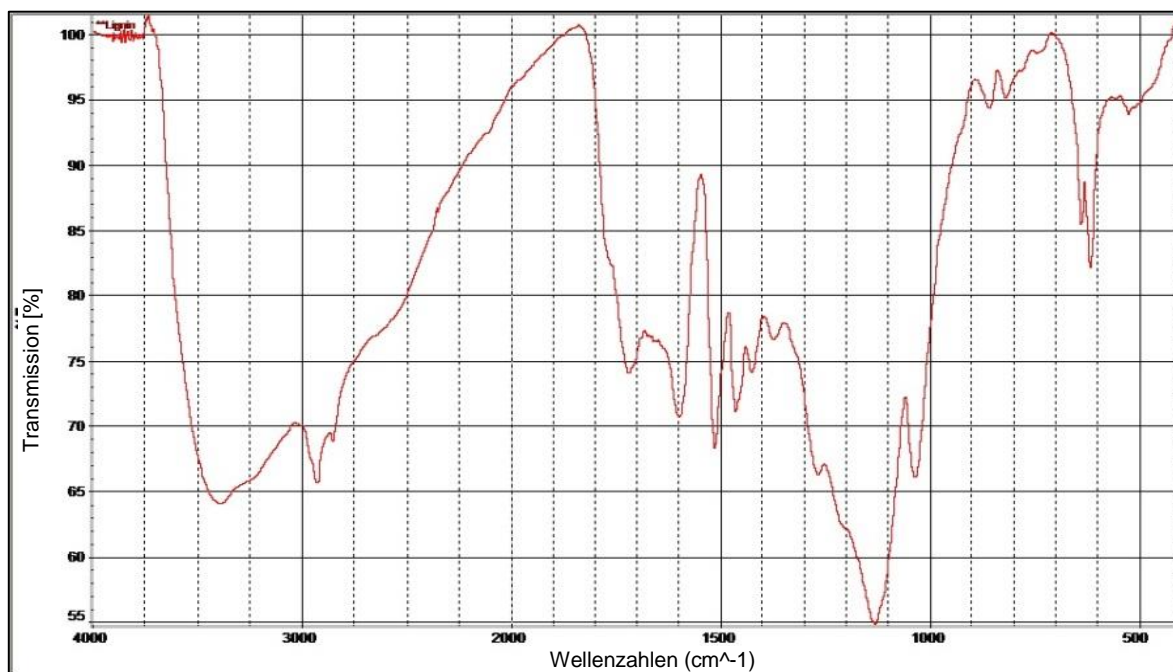


Abb. 4-16: FT-IR-Spektrum von Lignin

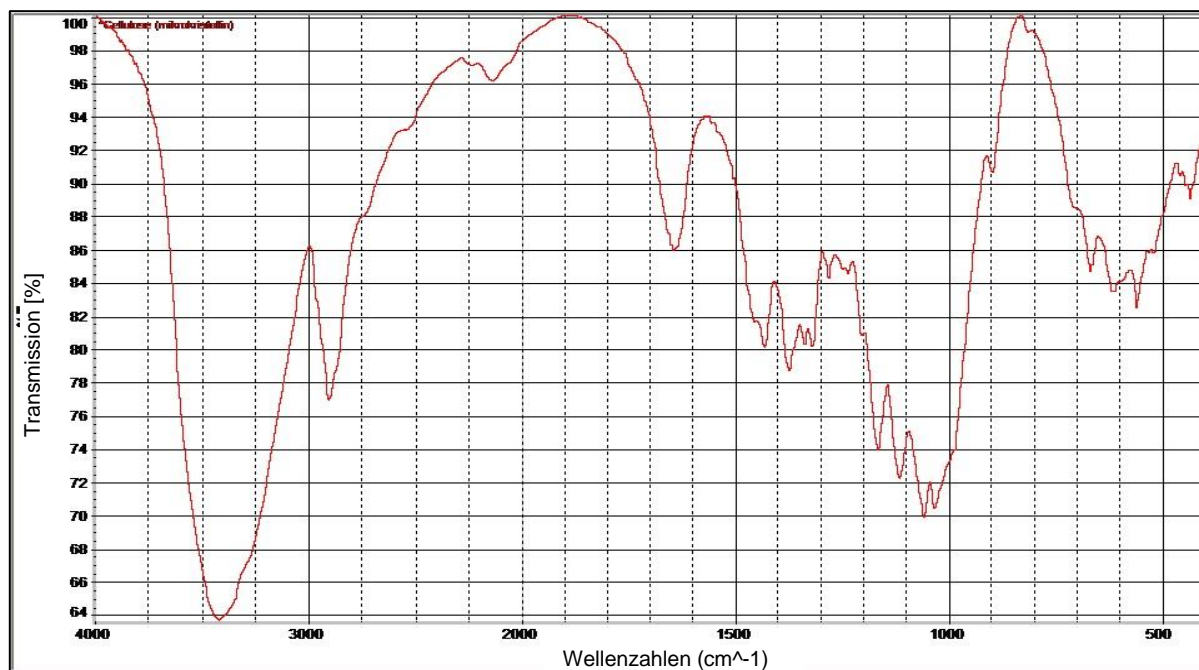


Abb. 4-17: FT-IR-Spektrum von Cellulose

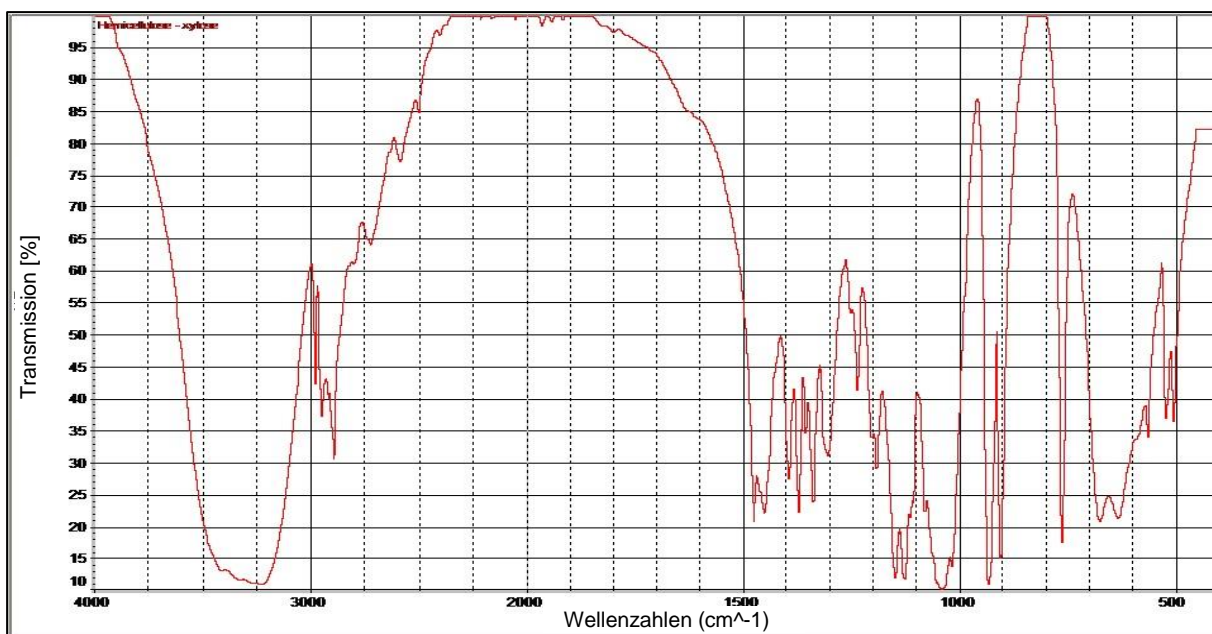


Abb. 4-18: FT-IR-Spektrum von Hemicellulose

Die Spektren der Produkte sowie des Eduktes weisen grundsätzlich die gleichen Absorptionsbereiche auf (siehe Abb. 4-23 bzw. vergleiche Abb. 4-19 mit 4-20 bis 4-22). Die intensiven Peaks im Edukt bei 2.865 cm^{-1} und 3.380 cm^{-1} sinken mit der Carbonisierung. Im Vergleich mit Lignin ergibt sich mit fortschreitender Haltezeit die gleiche Absorption im Bereich 1.800 bis 2.800 cm^{-1} . Zwischen 1.500 und 1.800 cm^{-1} sinkt die Intensität der Peaks bei 1.650 und 1.510 cm^{-1} . Die Absorption im Fingerprint-Bereich reduziert sich ebenfalls mit der Carbonisierung und zum Teil auch mit zunehmender Verweilzeit: So treten nach der Carbonisierung keine bzw. sehr schwache Banden bei den Wellenzahlen 560 , 840 , 900 , 1.050 , 1.170 , 1.250 und 1.380 auf. Die Banden bei 560 , 1.050 und 1.170 werden mit der Verweilzeit schwächer. Bei den anderen Wellenzahlen ist keine eindeutige Aussage für den Zusammenhang mit der Verweilzeit möglich, da hier die Intensität auch aufgrund des zunehmenden Kohlenstoffanteils und geringfügiger Konzentrationsunterschiede im Pressling durch die Zugabe von KBr schwächer werden kann. Insgesamt sind keine neuen Peaks sichtbar, es sind also keine neuen Bindungsformen nachzuweisen. Zwischen den Spektren der Produkte aus der VTC und der HTC bestehen keine Unterschiede.

Oberhalb von 1.500 cm^{-1} sind die Spektren der Produkte mit denen aus [18] vergleichbar. Darunter ergeben sich aufgrund der hier verwendeten kürzeren Haltezeit gegenüber [18] weniger starke Ausprägungen, die auf eine geringere Anzahl an C=C- und C=O-Verbindungen zurückzuführen sind. Ein weiterer Grund sind fehlende bzw. in geringer Anzahl vorhandene aromatische C-H-Verbindungen bei etwa 750 bis 800 cm^{-1} . Wie in [29, 34, 45, 59, 60] wird die Intensität der Peaks für die OH- und C-H-Verbindungen mit der Haltezeit bzw. Temperatur schwächer. Trotz vergleichbarer Haltezeiten wird in [45] bei einer um 5 K niedrigeren Temperatur während der Haltephase von der Zunahme an aromatischen Strukturen berichtet; diese Aussage ließ sich hier nicht nachvollziehen. Allerdings wurde in [45] Cellulose verwendet. Bei der Umsetzung sowohl von Reststoffbiomasse wie Piniennadeln und -zapfen als auch von Orangenschalen und Zuckerrübenschnitzeln wurden ebenfalls nach 16 Stunden Haltezeit bei 200 °C funktionelle Hydroxyl- und Carbonylgruppen gefunden [18].

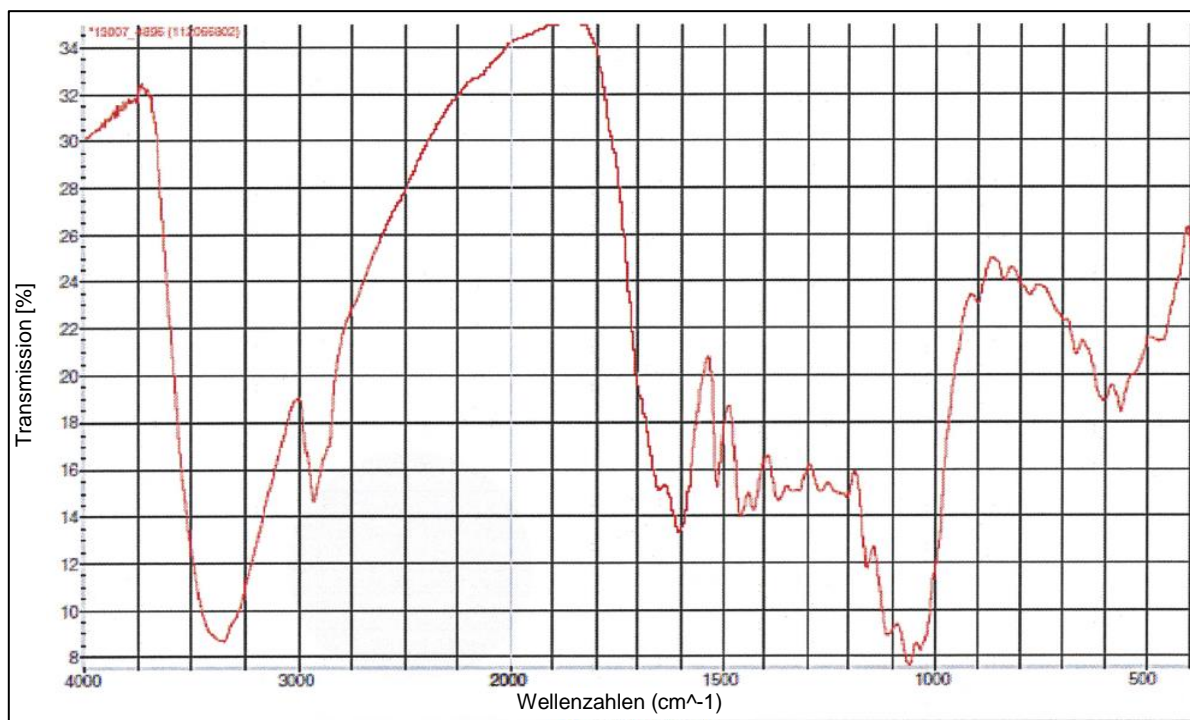


Abb. 4-19: FT-IR-Spektrum des Produktes aus der VTC nach 60 Minuten Haltezeit

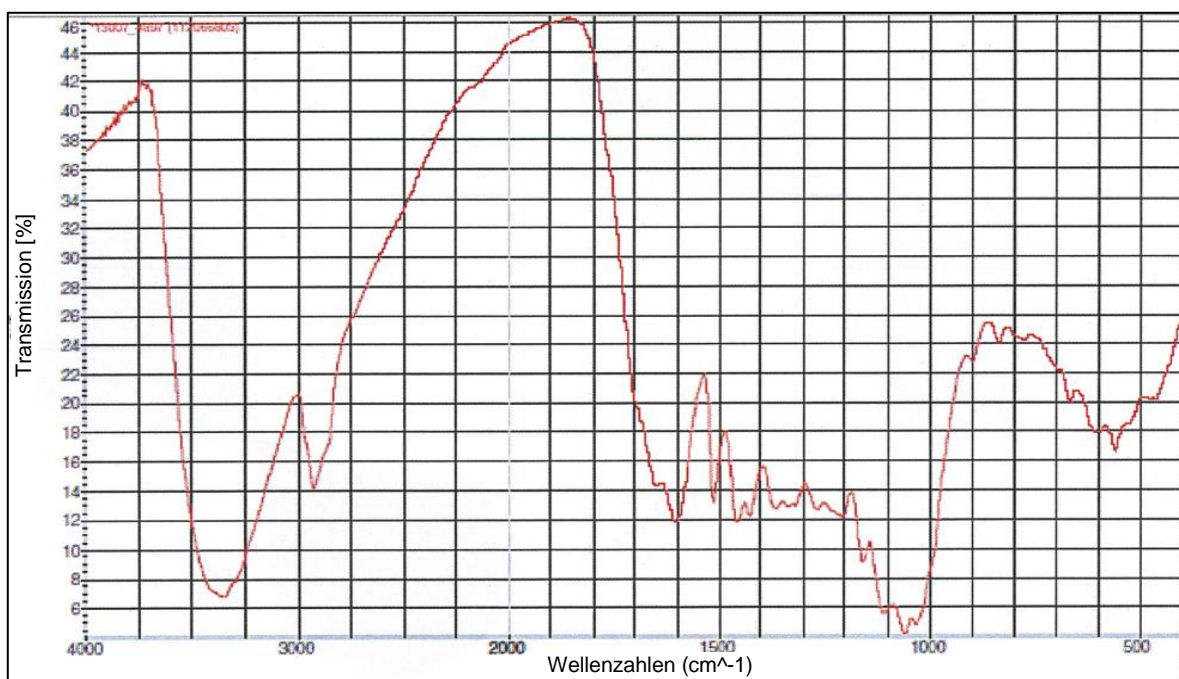


Abb. 4-20: FT-IR-Spektrum des Produktes aus der HTC nach 60 Minuten Haltezeit

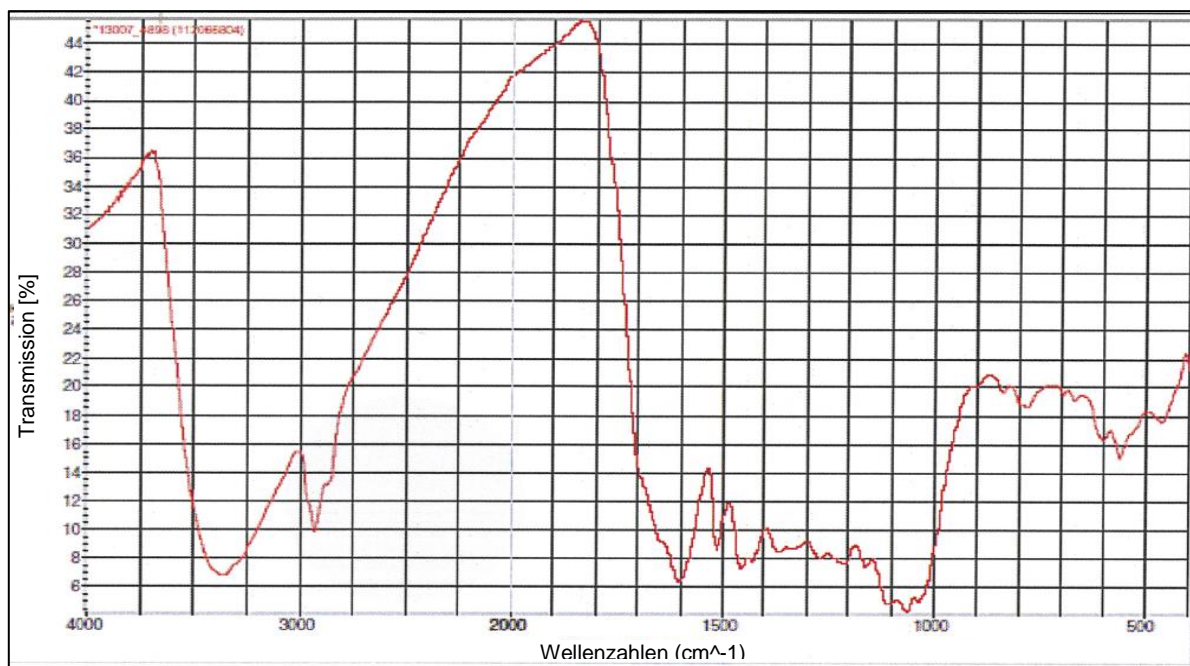


Abb. 4-21: FT-IR-Spektrum des Produktes aus der VTC nach 240 Minuten Haltezeit

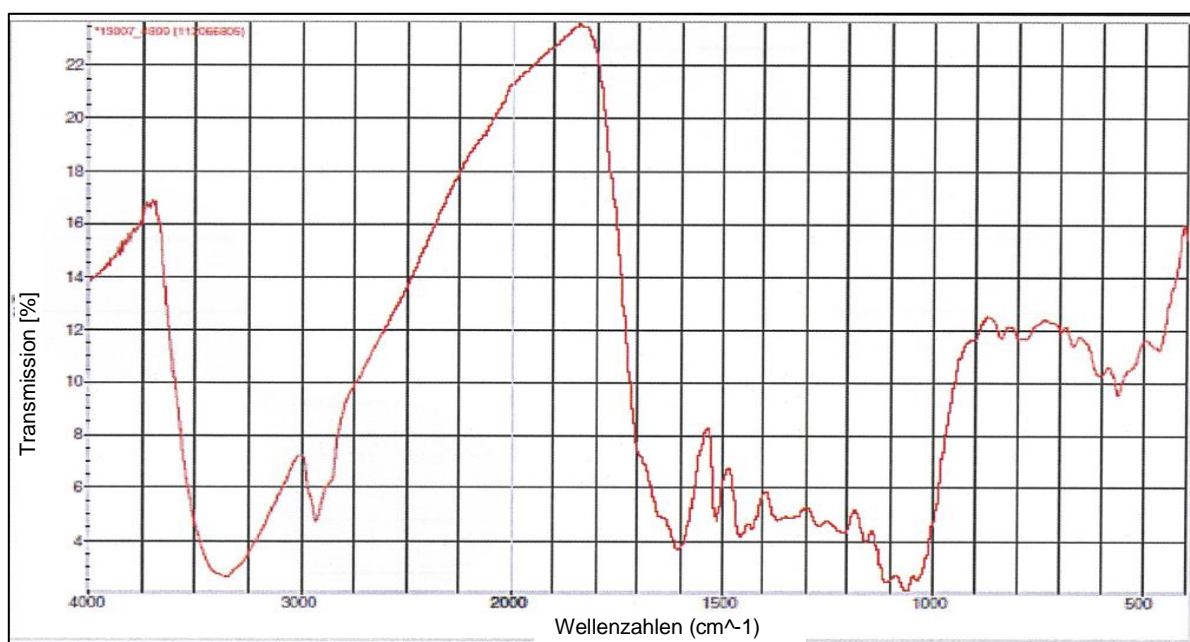


Abb. 4-22: FT-IR-Spektrum des Produktes aus der HTC nach 240 Minuten Haltezeit

Zum Vergleich der Daten wurden in *Abbildung 4-23* die wesentlichen charakteristischen Bindungen markiert. Hier sind das Edukt sowie die verschiedenen Produkten zusammengestellt. Die Vergleichsdaten wurden folgendermaßen aus [87] entnommen:

Bereich von 3700 cm⁻¹ bis 2500 cm⁻¹:

OH- und NH-Gruppen	3600 cm ⁻¹ bis 3200 cm ⁻¹
CH-Gruppen von Aromaten und ungesättigten Verbindungen	3100 cm ⁻¹ bis 3000 cm ⁻¹
CH-Gruppen von gesättigten Verbindungen	3000 cm ⁻¹ bis 2800 cm ⁻¹

Bereich von 2500 cm⁻¹ bis 1900 cm⁻¹:

Dreifachbindungen	2300 cm ⁻¹ bis 2000 cm ⁻¹
Kumulierte Doppelbindungen	2300 cm ⁻¹ bis 1900 cm ⁻¹

Bereich von 1900 cm⁻¹ bis 1500 cm⁻¹:

Carbonylverbindungen	1740 cm ⁻¹ bis 1700 cm ⁻¹
Aromaten (C=C)	1600 cm ⁻¹ bis 1500 cm ⁻¹
C=C-Doppelbindung	1750 cm ⁻¹ bis 1600 cm ⁻¹
C=N-Doppelbindung	1690 cm ⁻¹ bis 1630 cm ⁻¹

Bereich unterhalb von 1500 cm⁻¹:

OH- und COOH-Gruppen	1450 cm ⁻¹ bis 1000 cm ⁻¹
----------------------	---

Bereich unterhalb von 1500 cm⁻¹:

Unterhalb von 1500 cm⁻¹ sind viele Bande zu beobachten. Sie charakterisieren die Substanz als ganzes. Deshalb wird dieser Abschnitt als Fingerprint-Bereich bezeichnet.

Alle Versuche zeigen einen Abbau an funktionellen Gruppen durch die Behandlung. VTC und HTC führen hierbei zu ähnlichen Spektren und prinzipiell zur gleichen Reduktion der funktionellen Gruppen. Dies deutet darauf hin, dass in der HTC und der VTC identische chemische Vorgänge ablaufen.

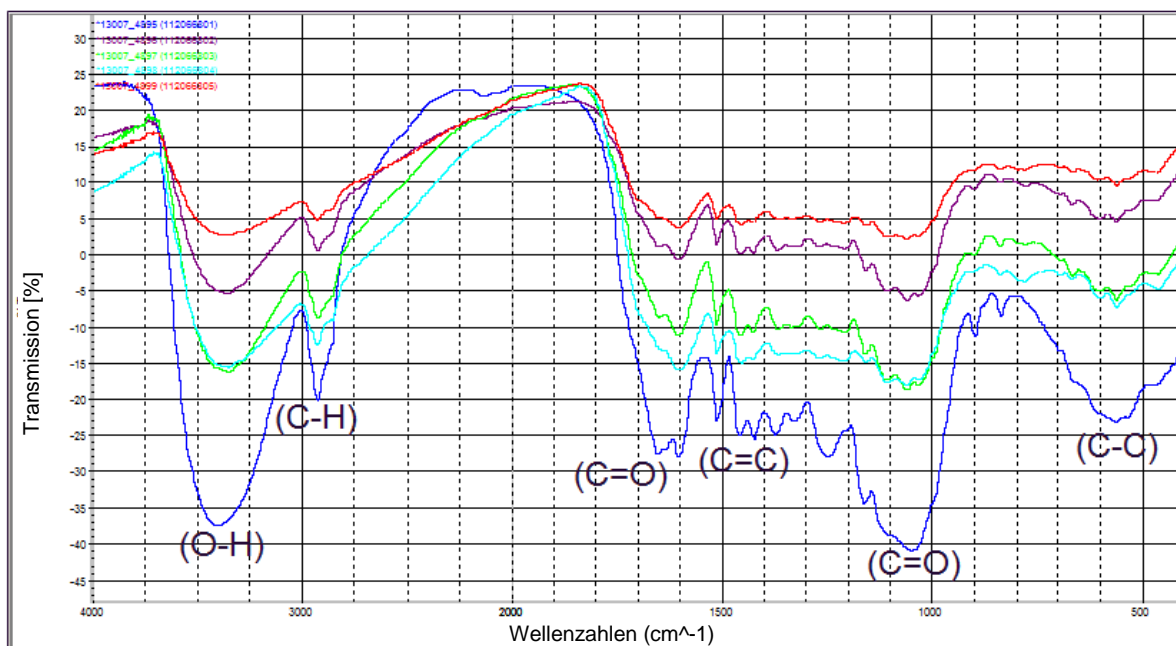


Abb. 4-23: FT-IR-Spektren des Eduktes und der Produkte im Vergleich: blau – Edukt, lila – VTC 60, grün – HTC 60, hellblau – VTC 240, rot – HTC 240.

Tab. 4-12: Auswertung der FT-IR-Untersuchung; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
Funktionelle Gruppen (FT-IR)	O	n.a.	O	<ul style="list-style-type: none"> - Abbau der funktionellen Gruppen ist bei beiden Produkten ähnlich - Cellulose wird stärker abgebaut als Lignin

4.2.4 Pyrolyse-Feldionisations-Massenspektroskopie (Py-FIMS)

Abweichend von der eingangs beschriebenen Versuchsdurchführung wurden für diese Analyse je eine Mischprobe aus den Versuchen 7 bis 9 (VTC, 240 min), 10 bis 12 (HTC, 240 min) und des Eduktes mittels Doppelbestimmung untersucht. Die Proben wurden vorab auf eine Korngröße von < 1 mm zerkleinert und getrocknet.

Bei der Pyrolyse-Feldionisations-Massenspektroskopie (Py-FIMS) werden Biomakromoleküle im Vakuum bei 10^{-4} Pa erhitzt. Die Aufheizung erfolgte in einem Zeitraum von 18 Minuten in Temperaturschritten von 10 K. Die während des Erhitzens entstehenden chemischen Bestandteile werden im Emitterstrom ionisiert. Aufgrund der Potenzialdifferenz zwischen FI-Emitter und der Kathode werden die Ionen in Richtung Massenspektrometer beschleunigt und in einem Massenspektrometer Finnigan MAT 731 doppelt fokussiert. Am Ende der Beschleunigungsstrecke treffen die aufgrund ihrer verschiedenen Massen unterschiedlich stark beschleunigten Ionen auf den Detektor. Dieser registriert die auftreffenden Ionen als elektrische Impulse. Für die Untersuchung der Proben wurden die einzelne Massenspektren im Bereich des Masse-Ladungs-Verhältnisses (m/z) 15 bis 900 in der Aufheizphase zwischen 50°C und 700°C aufgenommen. Die Signale wurden in ein Massenspektrum umgewandelt. *Abbildung 4-24* zeigt den grundlegenden Aufbau des Geräts ohne das Massenspektrometer. Die Beschreibung der apparativen Grundlagen der Py-FIMS und die Interpretation der Daten basiert auf den Veröffentlichungen von [86, 93].

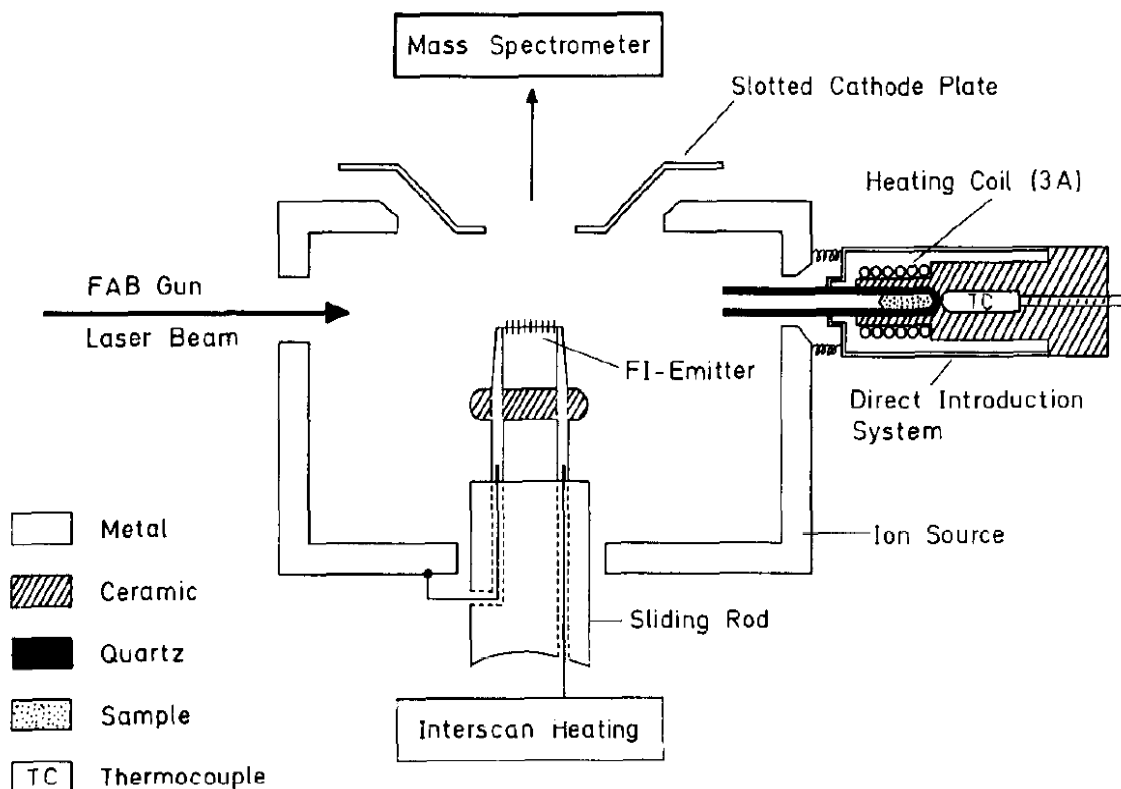


Abb. 4-24: Schema des Versuchsaufbaus für die Pyrolyse-Feldionisations-Massenspektroskopie (Py-FIMS) (entn. aus [93])

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des organischen Anteils der Proben erfolgt für die Masse-Ladungs-Verhältnisse 15 bis 900 und anhand von zwölf relevanten Stoffgruppen (EX1 bis 12) (siehe Abb. 4-27). Die erhaltenen Signale wurden anhand der Masse-Ladungs-Verhältnisse (m/z) in Gruppen eingeteilt. Die Summe der untersuchten Substanzen machen wenigstens 60 % der Gesamtionenintensität aus. Mit Hilfe des zweiseitigen, mit ungleichen Varianzen (heteroskedastisch) versehenen T-Tests wurden die Mittelwerte der Ionenintensität je Stoffgruppe mit denen der anderen Proben verglichen. Der verwendete T-Test vergleicht Mittelwertunterschiede daraufhin, ob sie statistisch zufällig oder nicht zufällig entstanden sind. Das Signifikanzniveau liegt bei $< 0,05$. Mit den gewonnenen Daten aus der Py-FISM wurden außerdem Thermogramme erstellt, in denen die Intensität (korreliert mit der organischen Probenmasse) gegen die Temperatur aufgetragen ist. Diese Thermogramme geben für die untersuchten Proben ein charakteristisches temperaturabhängiges Verhalten der Stoffklasse oder einer einzelnen Verbindung wieder [86]. Die Intensität ist auf ein mg pro Probe bezogen.

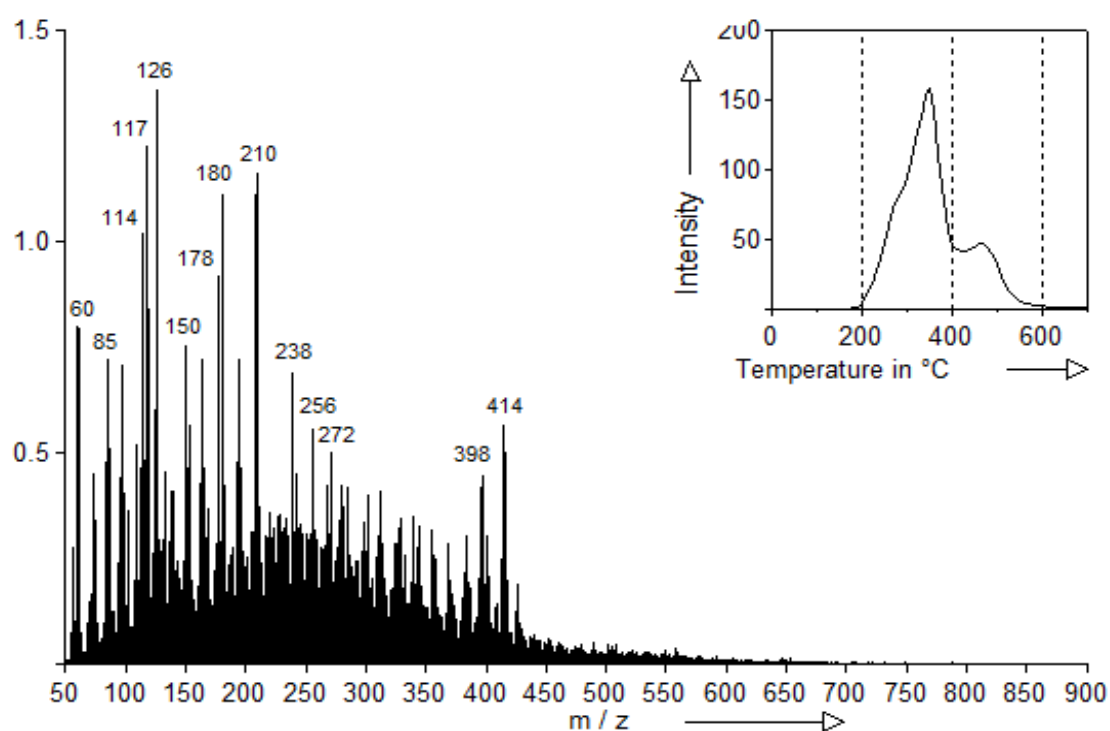


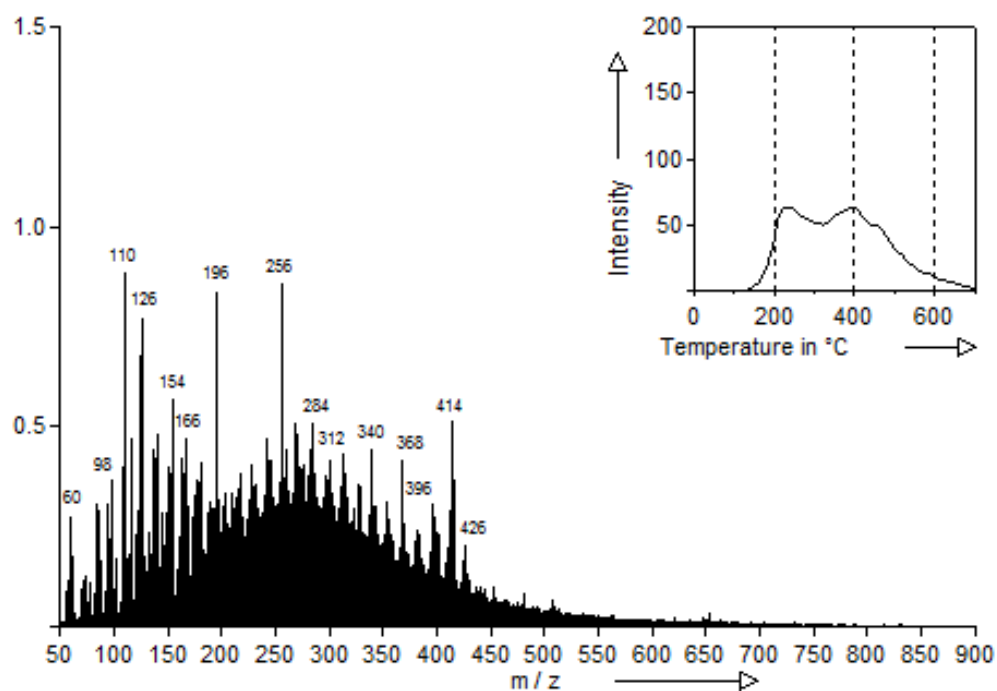
Abb. 4-25: Ionenintensität in Abhängigkeit von dem Masse-Ladungs-Verhältnis m/z sowie von der Temperatur mit Angabe der relevantesten Peaks für das Edukt

Abbildung 4-25 zeigt das Thermogramm mit der Gesamtionenintensität über die Temperatur und das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) für das Edukt. In *Abbildung 4-26* sind die Thermogramme für die beiden Produkte zusammen dargestellt. Die Gesamtionenintensität bezieht sich auf die gesamte Probeneinwaage. Das Spektrum des Eduktes wird dominiert von Peaks der folgenden Masse-Ladungs-Verhältnisse: 60, 85, 114, 117, 126, 150, 178, 180, 210, 238, 256, 272, 398, 414. Bei den Produkten sind die Peaks bei den m/z -Verhältnissen 110, 126, 196, 256, 368 und 414 identisch. Zusätzlich gibt es beim Produkt aus der VTC Peaks bei 60, 98, 154, 165, 284, 312, 340, 396, und 426. Bei dem Produkt aus der HTC sind hingegen Peaks bei 61, 85, 144, 242, 300 und 330 vorhanden.

Die Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur liegt beim Edukt zwischen 200 °C und 500 °C mit einer hohen Intensität bei 350 °C. Hingegen gibt es keinen Peak mehr bei den Thermogrammen der Produkte. Die Ionen der Produkte fallen im Wesentlichen auf den Temperaturbereich zwischen 200 °C und 400 °C. Weiterhin nimmt die Intensität bei beiden Produkten ab 150 °C zu. Zwischen 400 °C und 700 °C nimmt die Intensität stetig ab.

Zwischen den Produkten aus der HTC und VTC besteht nach 240 Minuten Haltezeit lediglich in der Stoffklasse EX2 ein signifikanter Unterschied (siehe *Abb. 4-27*). Zu dieser Gruppe gehören Phenole und Ligninmonomere. Der Intensitätsverlauf selbst ist trotzdem bei beiden Produkten gleich, allerdings ist die Intensität bei der VTC geringer (siehe *Abb. 4-28*). Gegenüber dem Edukt nimmt die Intensität zwischen 250 und 350 °C deutlich ab. Unterschiede zwischen dem Edukt und den Produkten aus der HTC und VTC besteht nach *Abbildung 4-27* in den Stoffgruppen der Lignindimere (EX3), der Amide (EX8) und mit den m/z von 15 bis 56 (EX11). Weitere Unterschiede zwischen dem Edukt und dem Produkt aus der VTC bestehen in der Stoffgruppe EX4. Zwischen dem Edukt und dem Produkt aus der HTC besteht ein Unterschied beim Suberin (EX9).

VTC 240



HTC 240

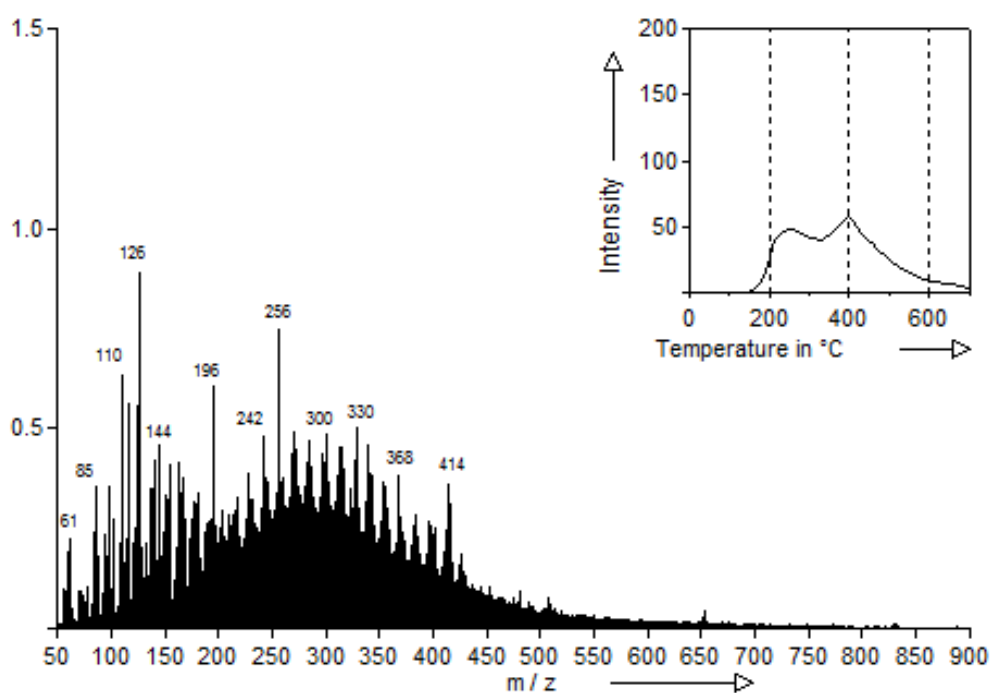


Abb. 4-26: Ionenintensität in Abhängigkeit vom Masse-Ladungs-Verhältnis m/z sowie von der Temperatur mit Angabe der relevantesten Peaks der Produkte aus der HTC und VTC nach 240 Minuten Haltezeit

Abb. 4-27: Zusammensetzung der Proben mit Darstellung der Standardabweichung ($n = 3$) der Stoffklassen EX1 bis 12 inklusive der Ergebnisse des T-Tests mit $p < 0,05$; verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin

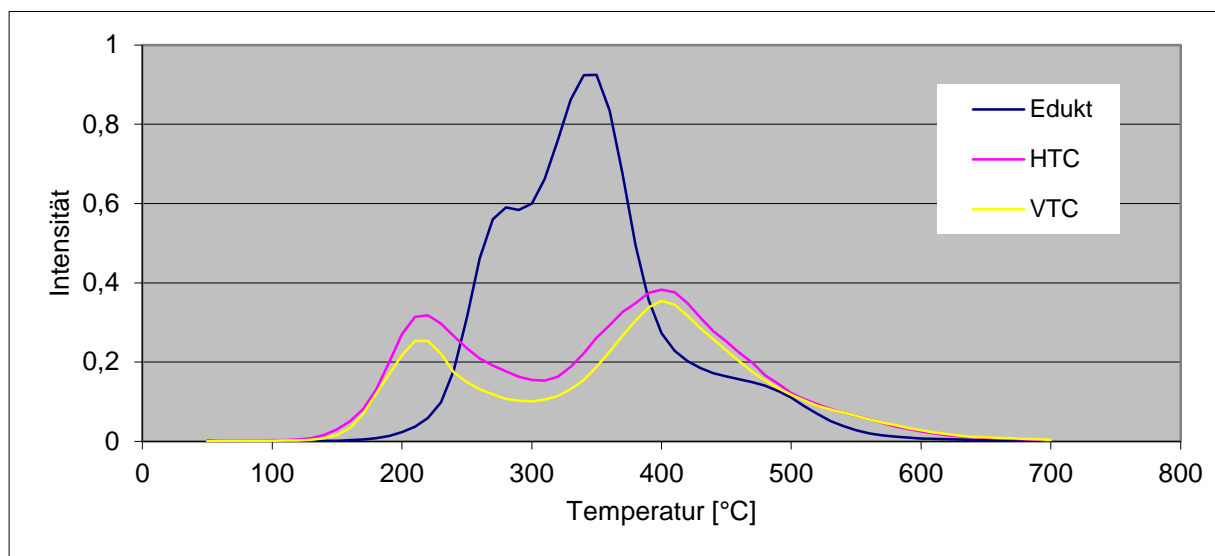


Abb. 4-28: Thermogramme der drei Proben für die Stoffgruppe EX 2 (Phenole und Ligninmonomere)

Tab. 4-13: Auswertung der Py-FIMS-Untersuchungen; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
Chemische Zusammensetzung (Py-FISM)	n.a.	n.a.	X	<ul style="list-style-type: none"> - Unterschiedliche Produkte in der Stoffklasse EX2 (Phenole und Ligninmonomere) - Unterschiede zwischen dem Edukt und den Produkten in den Stoffgruppen EX3, EX8 und EX11 - Unterschiede zwischen dem Edukt und dem Produkt aus der VTC in der Stoffgruppe EX4 - Unterschiede zwischen dem Edukt und dem Produkt aus der HTC in der Stoffgruppe EX9.

4.3 Vergleich der optischen Strukturen

Für den optischen Vergleich wurden mit einem hochauflösendem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) der Firma Zeiss (LEO 1560 Gemini) Aufnahmen der Proben gemacht. Anders als bei konventionellen Rasterelektronenmikroskopen, bei denen der Strahl durch Glühemissionen entsteht, wird beim FE-REM der Strahl durch Anlegen einer sehr hohen elektrischen Feldstärke an eine sehr feine Drahtspitze generiert. Hierdurch tunneln Elektronen aus dem Material und werden durch eine angelegte Spannung beschleunigt. Aufgrund der hohen angelegten Feldstärke werden gegenüber der konventionellen Technik mehr Elektronen freigesetzt, die bei einer geringeren Beschleunigungsspannung gleichzeitig eine höhere Auflösung ermöglichen: Anstatt 10 kV sind Untersuchungen schon bei 1 kV möglich. Der Strahl wird mittels elektromagnetischer Linsen gebündelt und auf die Probe fokussiert. Zur Probenuntersuchung wird der Strahl in einem Raster über die Probe geführt. Infolge der Energieeinwirkung werden verschiedene Signale auf der Probe erzeugt, die von Detektoren registriert werden: Sekundärelektronen, Rückstreuielektronen und charakteristische Röntgenstrahlung. Je nach Untersuchungsziel und Auflösung wird eine andere Signalart zur Analyse genutzt. Für die Aufnahmen hier wurden die Rückstreuielektronen genutzt. Fokussierung und Probenuntersuchung erforderte in jedem Fall ein Vakuum. Für die eigenen Untersuchungen wurden aus den Proben der Streupräparate hergestellt. Die Probe wurde hierfür vorab auf eine Korngröße von < 1 mm zerkleinert. Die Beschleunigungsspannung betrug 1 kV.

Mit den FE-REM-Aufnahmen können größere Cellulosefragmente im Edukt nachgewiesen werden. Die Fragmente sind in den Produkten deutlich feiner strukturiert und werden mit der Haltezeit feiner, sind aber optisch ähnlich (siehe Abb. 4-29). Zwischen der hydrothermalen und vapo-thermalen Carbonisierung ist kein Unterschied festzustellen. In [41] wurde ebenfalls keine Sphärenbildung bei der hydro- und vapo-thermalen Carbonisierung von Stroh und Gärrest beobachtet.

Tab. 4-14: Auswertung der FE-REM –Untersuchungen; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
Strukturelle Zusammensetzung (FE-REM)	O	n.a.	O	<ul style="list-style-type: none">- Optisch keine Unterschiede zwischen den Produkten- Optischer Unterschied zwischen dem Edukt und den Produkten

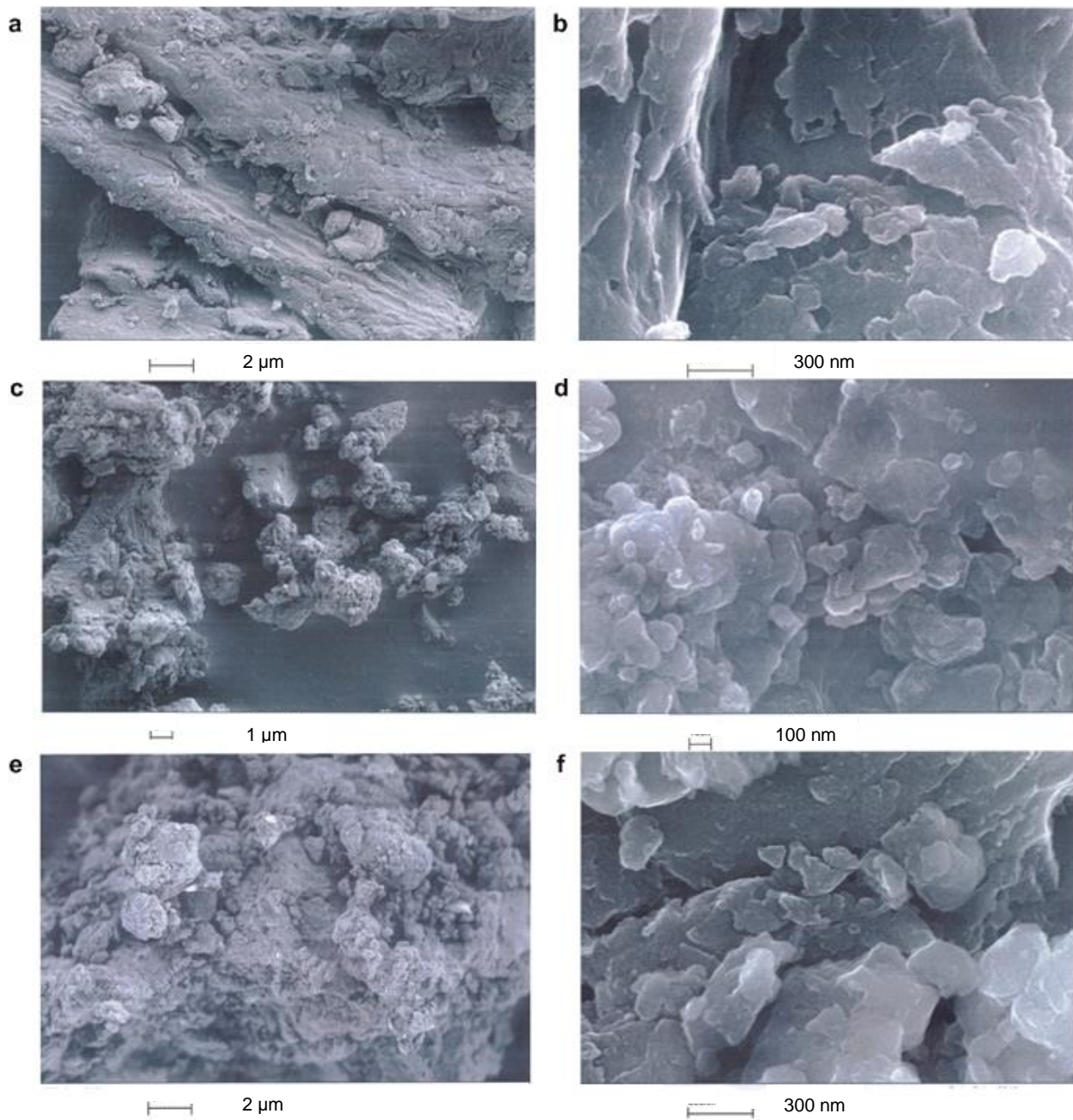


Abb. 4-29: FE-REM-Aufnahmen der Proben (a und b: Edukt; c: Produkte HTC, 60 min.; d: Produkt VTC, 60 min.; e: Produkt HTC, 240 min; f: Produkt VTC, 240 min)

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Minimierung des Treibhauseffekts besteht ein großes Interesse an alternativen Verfahren zur Energiegewinnung. Neben der direkten Nutzung von Sonnenenergie mittels Photovoltaik und Solarthermie gibt es verschiedene Verfahren zur indirekten Nutzung durch Umwandlung von Biomasse. Hier könnte die hydro- und vapothermale Carbonisierung ebenfalls von Interesse sein. Erste Untersuchungen zur Verdichtung von Biokohle aus der hydrothermalen Carbonisierung als Pellet sind erfolgt [40]. Mit dieser Arbeit wurden die Produkte der hydrothermalen und vapothermalen Carbonisierung miteinander sowie mit fossilen Kohlen verglichen.

Wie in der Literaturstudie gezeigt, sind die Eigenschaften der Produkte aus der hydrothermalen Carbonisierung sowohl von dem gewählten Edukt als auch von den Reaktionsbedingungen abhängig. Somit können keine allgemein gültigen Aussagen getroffen werden, sondern nur welche für das hier gewählte Edukt und die untersuchten Reaktionsparameter. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in den Tabellen *Tab. 5-1* bis *5-3* zusammengefasst.

Beim Vergleich der Produkte aus beiden Verfahren zeigt sich bei der optischen strukturellen Zusammensetzung, beim Reaktionsverlauf, beim Brennwert und bei den funktionellen Gruppen kein Unterschied. Hinsichtlich des Ascheschmelzverhaltens bestehen Differenzen bei der Halbkugeltemperatur. Die Fließtemperatur hingegen ist zwischen den Produkten vergleichbar und liegt im Vergleich zum Edukt um 120 °C höher.

In anderen Kriterien zeigen sich nach der längsten Haltezeit von 240 Minuten Unterschiede. So wurden Differenzen beim massebezogenem Verbleib der organischen Trockensubstanz und beim Verbleib der Hauptelemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel aufgezeigt. In jedem Fall ist der Verbleib bei der VTC signifikant geringer, auch wenn die Unterschiede gering sind. In der chemischen Zusammensetzung ist der Anteil an Phenolen und Ligninmonomeren verschieden. Zum Edukt zeigen sich weitere Unterschiede in den Gruppen der Lignindimere, Amide und im Bereich der Masse-Ladungs-Verhältnisse 15 bis 56.

Unabhängig von der Haltezeit bestehen signifikante Unterschiede zwischen den Produkten aus der HTC und VTC bei dem Trockensubstanzgehalt, dem Aschegehalt, der Ascheabnahme, den flüchtigen Bestandteilen und den Spurenelementen. Produkte aus beiden Verfahren weisen einen niedrigeren Gehalt auf als das Edukt, wobei das Produkt aus der VTC insgesamt einen signifikant höheren Gehalt hat. Die Ascheabnahme ist bei der HTC größer als bei der VTC. So haben die Produkte aus der VTC in jedem Falle einen höheren Aschegehalt, was in Bezug auf die Ascheentsorgung bei der thermischen Verwertung

negativ zu werten ist. Ein geringer Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ergibt sich bei den Produkten aus der VTC, bei gleichzeitig weniger brennbaren Bestandteilen. Die Aschezusammensetzung unterscheidet sich in den Spurenelementen Aluminium (hier ist der Masseerhalt bei der HTC größer) sowie Calcium, Kalium, Mangan, Natrium, Phosphor und Silicium (hier ist der Masseerhalt bei der VTC größer).

Tab. 5-1: Matrixauswertung (Übersicht über die Ergebnisse: Teil 1); Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
TS-Gehalt	X	X	X	<ul style="list-style-type: none"> - Beide Prozesse senken den Trockensubstanzgehalt - VTC führt zu einem trockneren Produkt - kein Unterschied zwischen den Haltezeiten des jeweiligen Verfahrens
Massebezogener Verbleib der organischen Trockensubstanz im Feststoff	O	O	X	<ul style="list-style-type: none"> - VTC hat bei 240 min höheren Umsatz, ansonsten kein signifikanter Unterschied - Nimmt mit zunehmender Haltezeit tendenziell bei beiden Verfahren ab
Aschegehalt	X	X	X	<ul style="list-style-type: none"> - VTC-Produkt hat insgesamt einen höheren Aschegehalt - Aschegehalt des Produktes nimmt in beiden Prozessen mit der Haltezeit zu
Ascheabnahme im Feststoff	X	X	X	<ul style="list-style-type: none"> - Produkte der HTC weisen eine höhere Ascheabnahme im Feststoff auf - Kein Unterschied mit der Zeit
Flüchtige Bestandteile	X	X	X	<ul style="list-style-type: none"> - VTC-Produkte weisen weniger flüchtige Bestandteile auf - Nehmen bei beiden Prozessen mit der Zeit ab
Brennbare Bestandteile	X	X	X	<ul style="list-style-type: none"> - HTC weist höhere Werte auf - Nehmen bei beiden Prozessen mit der Zeit ab

Tab. 5-2: Matrixauswertung (Übersicht über die Ergebnisse: Teil 2); Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
Spurenelemente	X	n.a.	X	<ul style="list-style-type: none"> - Der Masseerhalt von Aluminium im Feststoff ist bei der HTC im Vergleich zur VTC größer - Der Masseerhalt von Calcium, Kalium, Mangan, Natrium, Phosphor und Silicium im Feststoff ist bei der VTC größer als bei der HTC
Ascheschmelzverhalten	O	n.a.	O	<ul style="list-style-type: none"> - Die Halbkugeltemperatur wird bei beiden Verfahren unterschiedlich erhöht - Die Fließtemperatur ist vergleichbar, aber höher als beim Edukt - Kein eindeutiger Unterschied zwischen den Verfahren bei Betrachtung des Faktors Zeit
Brennwert	O	O	O	<ul style="list-style-type: none"> - Kein Unterschied zwischen den Produkten - Niedriger als bei Steinkohle und höher als bei Braunkohle - Nimmt mit der Zeit zu
Verbleib des Kohlenstoffs im Feststoff	O	O	X	<ul style="list-style-type: none"> - Nach 240 Minuten führt die VTC zu einem sigifikant niedrigeren massebezogenen Verbleib der Elemente im Feststoff als die HTC
Verbleib des Wasserstoffs im Feststoff	O	O	X	
Verbleib des Sauerstoffs im Feststoff	O	O	X	
Verbleib des Stickstoffs im Feststoff	O	O	X	
Verbleib des Schwefels im Feststoff	O	O	X	

Tab. 5-3: Matrixauswertung (Übersicht über die Ergebnisse: Teil 3); Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X

Parameter	Haltezeit			Bemerkung
	60	120	240	
Reaktionsverlauf	O	O	O	- HTC und VTC folgen der Decarboxylierung
Funktionelle Gruppen (FT-IR)	O	n.a.	O	- Abbau der funktionellen Gruppen ist ähnlich - Cellulose wird stärker abgebaut als Lignin
Chemische Zusammensetzung (Py-FISM)	n.a.	n.a.	X	- Unterschiedliche Produkte in der Stoffklasse EX2 (Phenole und Ligninmonomere) - Unterschiede zwischen dem Edukt und den Produkten in den Stoffgruppen EX3, EX8 und EX11 - Unterschiede zwischen dem Edukt und dem Produkt aus der VTC in der Stoffgruppe EX4 - Unterschiede zwischen dem Edukt und dem Produkt aus der HTC in der Stoffgruppe EX9.
Strukturelle Zusammensetzung (FE-REM)	O	n.a.	O	- Optisch keine Unterschiede zwischen den Produkten - Optischer Unterschied zwischen dem Edukt und den Produkten erkennbar

Mittels des Inkohlungsdiagramms nach van Krevelen lässt sich der Inkohlungsgrad der Produkte anhand der atomaren H/C- und O/C-Verhältnisse grafisch darstellen. Wie die eigenen Daten zeigen, verläuft die Carbonisierung ganz analog der natürlichen Inkohlung und führt zu ähnlichen Verhältnissen (siehe *Abb. 5-1*). Weiterhin zeigt sich deutlich die Abhängigkeit von der Haltezeit: So führen kurze Carbonisierungszeiten von nur 60 Minuten zu einem Stoff, der eine ähnliche Elementarzusammensetzung hat wie natürlicher Torf. Längere Carbonisierungszeiten führen auf eine braunkohleartige Substanz; die hier erhaltenen Produkte entsprechen in ihrer Elementarzusammensetzung dem Lignin.

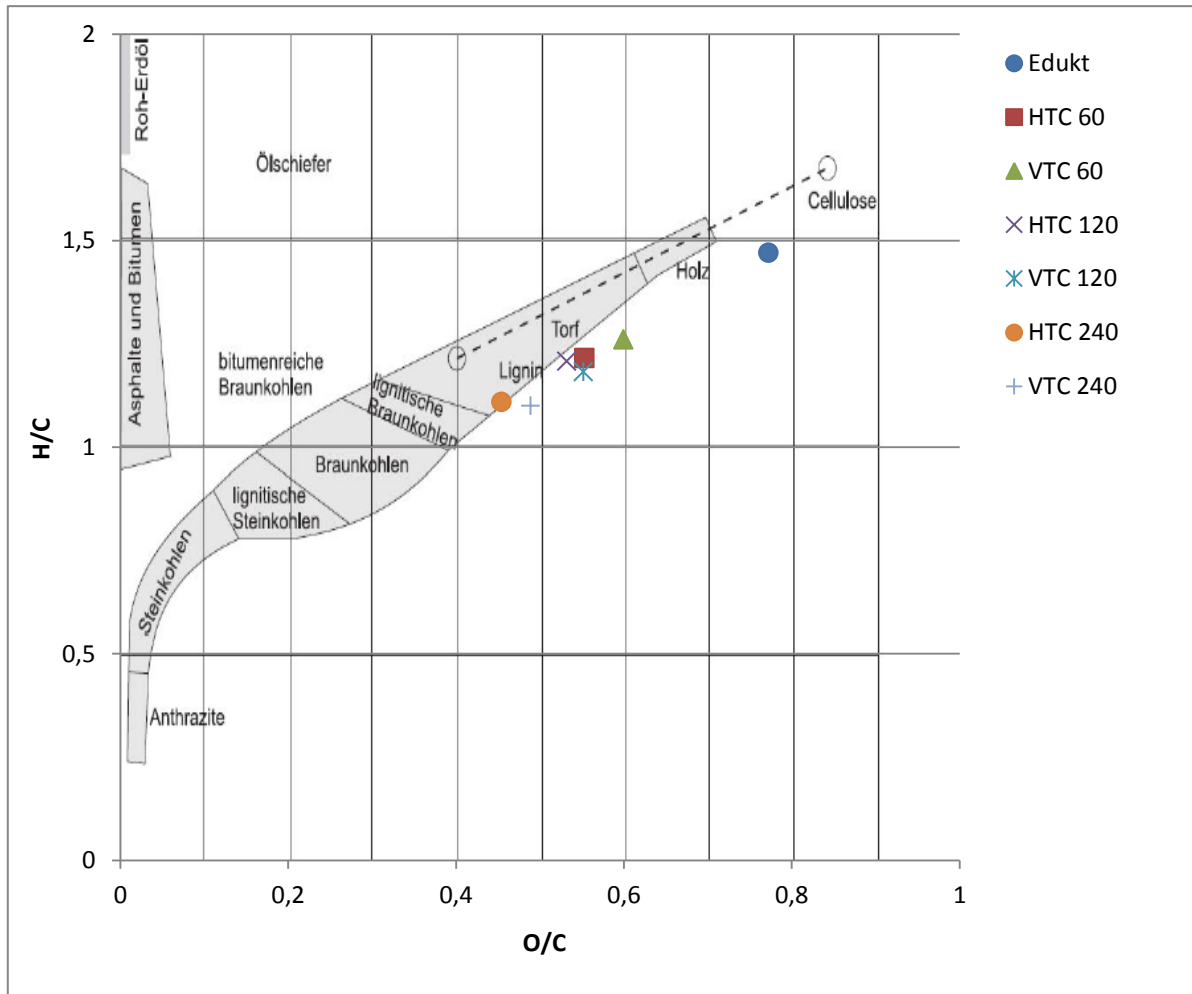


Abb. 5-1: Inkohlungsdiagramm nach van Krevelen. Zusätzlich eingetragen sind die atomaren Verhältnisse der untersuchten Kohlen

Bei Braun- und Steinkohle handelt es sich um abgestorbene Pflanzen, die nach dem Absterben unter Druck entwässert sowie unter Luftabschluss, Druck und Temperatur inkohlt wurden und die heutige Kohle hervorbrachten [71]. Nach [75] zeichnen sich fossile Brennstoffe gegenüber biogenen durch einen höheren Anteil an Kohlenstoff und Schwefel sowie einen niedrigeren Sauerstoffgehalt aus. Dies ist dadurch zu erklären, dass der Kohlenstoff in der Biomasse in teiloxidiert Form vorliegt. Die holzartigen Biomassen sind durch niedrige Gehalte an Chlor und Stickstoff gekennzeichnet. Allerdings weisen die biogenen Brennstoffe, ebenso wie die fossilen, eine erhebliche Schwankungsbreite auf, was die Gehalte an Asche, flüchtigen Stoffen sowie die Zusammensetzung der mineralischen Anteile betrifft.

In *Abbildung 5-2* wurde das Edukt zusammen mit den Produkten aus den Prozessen HTC und VTC in ein ternäres System aus fixem Kohlenstoff, Asche und flüchtigen Bestandteilen

eingetragen. Die Nummern kennzeichnen die fossilen Kohlen, die ebenfalls in dieses System integriert sind. Weiterhin wurde hier zur Bewertung und zum Vergleich mit üblichen Brennstoffen die Tab. 5-4 herangezogen. Beim Vergleich der Daten zeigt sich kein einheitliches Bild. So sind die Produkte der HTC und VTC hinsichtlich der flüchtigen Bestandteile der Braunkohle ähnlich, wobei das Produkt aus der VTC eher einer Hartbraunkohle ähnelt und das Produkt aus der HTC einer Weichbraunkohle. Mit Blick auf die Elementarzusammensetzung ähneln sie allerdings beide eher Torf. Der Aschegehalt ist bezogen auf den Rohbrennstoff niedriger als bei Braun- oder Steinkohlen (siehe Tab. 5-4).

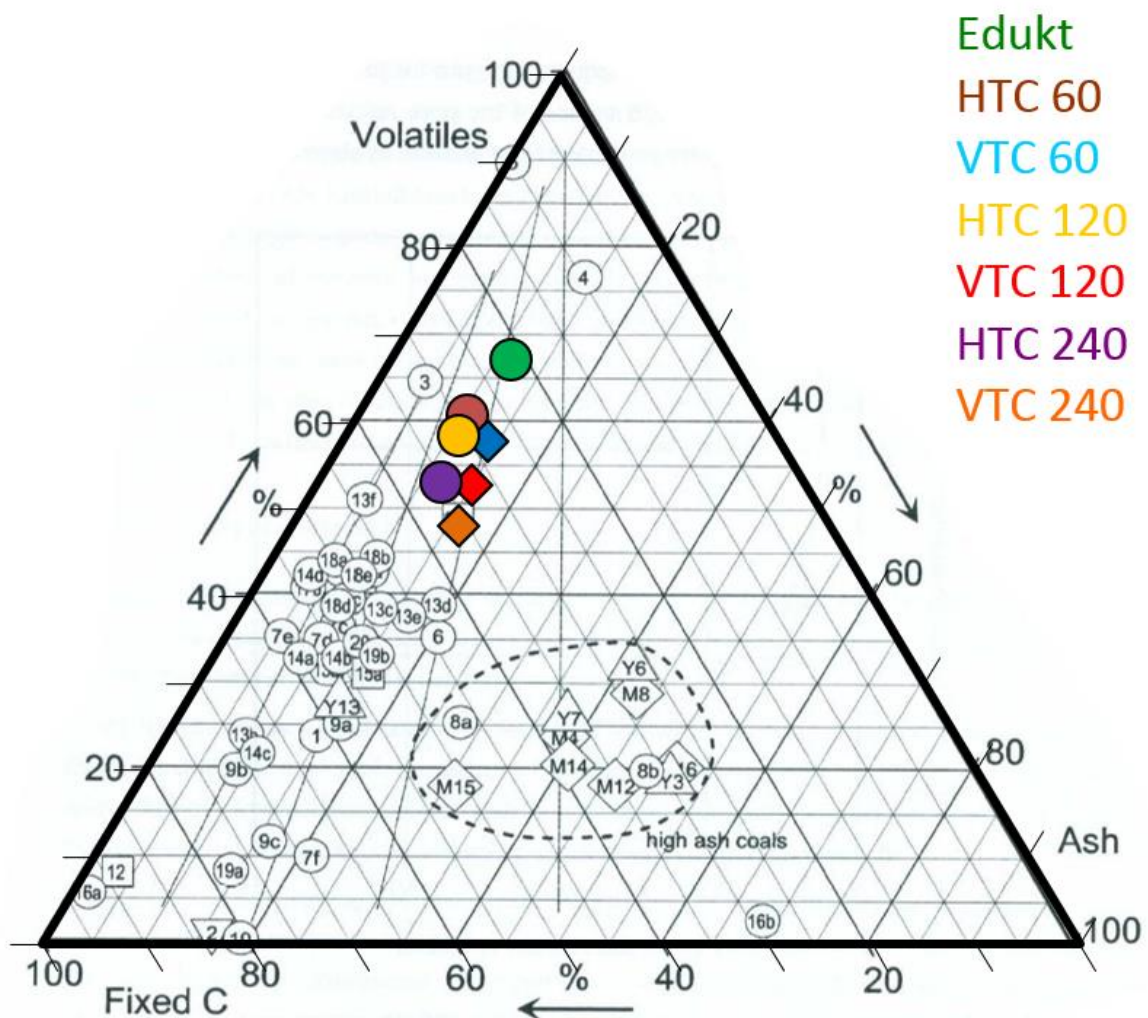


Abb. 5-2: Vergleich des Eduktes sowie der Produkte mit herkömmlichen Kohlen anhand des fixen Kohlenstoffs, der flüchtigen Bestandteile und der Asche im tertiären System (entn. aus [71] und um eigene Daten ergänzt)

Hinsichtlich der mineralischen Bestandteile ähneln die Biokohlen aufgrund des hohen SiO_2 -Gehaltes der Steinkohle. (Siehe *Abschnitt 4.1.4*) Aufgrund des fehlenden Al_2O_3 , CaO und der hohen Gehalte an K_2O und P_2O_5 sind sie aber eher mit einem Biobrennstoff als mit einer fossilen Kohle vergleichbar.

Wie bei den herkömmlichen Brennstoffen muss je nach Verwendungszweck des Brennstoffs auch die Biokohle getrocknet werden. Aus verfahrenstechnischer Sicht sind die Prozesse unterschiedlich. So bietet die VTC ein trockeneres Produkt, womit Einsparungen bei der Trocknung sowie hinsichtlich der Phasentrennung nach der Carbonisierung bestehen. Positiv zu werten für die HTC sind der geringere Aschegehalt und die damit verbundene Brennstoffverbesserung, die zu geringeren Aufwendungen für die Asche führen kann. Somit sollte man je nach Edukt und Anwendungsfall des Produktes die gesamte Prozesskette bewerten, um den geeigneten Prozess auszuwählen.

Obwohl die Carbonisierung technisch realisiert werden kann, ist nicht zu erwarten, dass Biokohle kurzfristig in großen Mengen verfügbar ist. Zudem wird sie nicht ganzjährig in einer gleichbleibenden Qualität zur Verfügung stehen, sondern Bandbreiten aufweisen. Für die Energiegewinnung aus Biokohle müssten zunächst die Bandbreiten erfasst werden. Zur Erprobung dürften Großfeuerungsanlagen am geeignetsten sein, da diese über die besten Abgasreinigungseinrichtungen verfügen und die Möglichkeit besteht, Brennstoffe einzusetzen, die nicht zu den Normbrennstoffen zählen. Hier bieten sich erste Versuche in Wirbelschicht- und Staubfeuerungsanlagen an, in denen heute schon Ersatzbrennstoffe eingesetzt werden. Aufgrund der hohen Anfälligkeit bei niedrigen Ascheschmelztemperaturen bietet sich die zirkulierende Wirbelschicht nicht an [71]. Hiermit kommen derzeit bestehende Braun- oder Steinkohlefeuerungsanlagen in Betracht. In diesen könnte die Biokohle getrocknet und zur Mitfeuerung ggf. gemahlen werden. So besteht die Möglichkeit, nasse und heute minderwertige Biomassen am Entstehungsort aufzubereiten und durch Erhöhung der Transportwürdigkeit am internationalen Brennstoffhandel teilnehmen zu lassen.

Tab. 5-4: Vergleich der Produkte aus HTC und VTC nach 240 Minuten Haltezeit mit herkömmlichen Brennstoffen hinsichtlich der Zusammensetzung (mit Daten für Holz, Torf und Kohlen aus [89])

Brennstoff	Flüchtige Bestandteile in Ma.-% (waf)	Mittlere Elementaranalyse in Ma.-% (waf)					Ma.-% der Rohbrennstoffe	
		C	H	O	N	S	Wasser	Asche
Holz (lftr.)	> 70	50	6	44	-	-	12...25	0,2...0,8
Torf (lftr.)	60...70	59	6	33	1,5	0,5	25...40	1...3
Weichbraunkohle	55...62	68	5,5	23	1	2,5	40...65	2...24
Hartbraunkohle	48...55	74	5,5	17	1,5	1,5	20...30	7...18
Sinterkohle (gehört zur Steinkohle)	40...45	78	5,5	14,5	1	1	2...10	3...9
HTC 240	53	57	5	34	3	0,4	90	1,2
VTC 240	48	55	5	36	4	0,4	87	2,1

Literaturverzeichnis

1. Solomon, S.; Qin, D.; Manning, M.; Chen, Z.; Marquis, M.; Averyt, K.B.; Tignor, M.; Miller, H.L.: IPCC: A report of working group I of the intergovernmental panel on climate change - summary for policymakers. Climate Change, 2007. letzter Zugriff: 1.5.2013, <https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-spm.pdf>.
2. Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena) (2012): Biomasse in Kohle- und Gaskraftwerken. Ein wichtiger Baustein zur bedarfsgerechten und klimafreundlichen Energieerzeugung. Berlin: dena.
3. Statistisches Bundesamt: Bruttostromerzeugung in Deutschland. letzter Zugriff 19.1.2015, <https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/Wirtschaftsbereiche/Energie/Erzeugung/Tabellen/Bruttostromerzeugung.html>.
4. Bergius, F.: Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung. In: *Die Naturwissenschaften*, 16(1): 1-10, 1928.
5. Bergius, F. (1913): Die Anwendung hoher Drücke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle. Halle an der Saale: W. Knapp.
6. Berl, E.; Schmidt, A.: Über die Entstehung der Kohlen. II. Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in neutralem Medium. In: *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 493(1):97-123, 1932.
7. Busch, D.; Stark, A.; Kammann, C. I.; Glaser, B.: Genotoxic and phytotoxic risk assessment of fresh and treated hydrochar from hydrothermal carbonization compared to biochar from pyrolysis. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 97:59-66, 2013.
8. Gajic, A.; Koch, H.-J.; Märlander, B.: HTC-Biokohle als Bodenverbesserer - erste Ergebnisse aus einem Feldversuch mit Zuckerrüben. In: *Zuckerindustrie*, 136(12): 791-799, 2011.
9. Jandl, G.; Eckhardt, K.-U.; Bargmann, I.; Kücke, M.; Greef, J.-M.; Knicker, H.; Leinweber, P.: Hydrothermal carbonization of biomass residues: Mass spectrometric characterization for ecological effects in the soil-plant system. In: *Journal of Environmental Quality*, 42(1):199-207, 2013.
10. Steinbeiss, S.; Gleixner, G.; Antonietti, M.: Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. In: *Soil Biology and Biochemistry*, 4(6): 1301-1310, 2009.
11. Rillig, M. C.; Wagner, M.; Salem, M.; Antunes, P. M.; George, C. ; Ramke, H.-G.; Titirici, M.-M.; Antonietti, M.: Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. In: *Applied Soil Ecology*, 45(3): 238-242, 2010.
12. Bischoff, W.-A.; Schwarz, A.; Pfenning, J.: Pyrolyse- und HTC-Kohlen als Bodenverbesserer auf sandigen Böden im Gemüsebau. In: Mitteilung der Gesellschaft für Pflanzenbauwissenschaften, 24:56-57, 2012. Gemeinsame Tagung Kommissionen IV und VI der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Gesellschaft für Pflanzenbauwissenschaften e.V., und 55. Jahrestagung der GPW.

13. Bargmann, I.; Greef, J. M.; Kücke, M.: Keimung, Wachstum und Nährstoffdynamik in Boden und Pflanze nach dem Einbringen von Biokohlen aus hydrothormaler Carbonierung (Hydrochar) und Pyrolyse (Biochar). In: Mitteilung der Gesellschaft für Pflanzenbauwissenschaften, 24:60-61, 2012. Gemeinsame Tagung Kommissionen IV und VI der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Gesellschaft für Pflanzenbauwissenschaften e.V., und 55. Jahrestagung der GPW.
14. Graeff, S.; Präger, A.; Duchon, B.; Kohler, C.; Fügen, M.; Claupein, W.: Einfluss von Biokohle auf das Keimverhalten verschiedener Unkräuter und Kulturpflanzen. In: Mitteilung der Gesellschaft für Pflanzenbauwissenschaften, 24:214-215, 2012. Gemeinsame Tagung Kommissionen IV und VI der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Gesellschaft für Pflanzenbauwissenschaften e.V., und 55. Jahrestagung der GPW.
15. Gajić, A.; Koch, H.-J.: Sugar beet (*beta vulgaris* L.) growth reduction caused by hydrochar is related to nitrogen supply. In: *Journal of Environmental Quality*, 41(4):1067-1075, 2012.
16. Oliveira, I.; Blöhse, D.; Ramke, H.-G.: Hydrothermal carbonization of agricultural residues. In: *Bioresource Technology*, 142:138-146, 2013.
17. Weiner, B.; Baskyr, I.; Poerschmann, J.; Kopinke, F.-D.: Potential of the hydrothermal carbonization process for the degradation of organic pollutants. In: *Chemosphere*, 92(6):674-680, 2013.
18. Titirici, M.-M.; Thomas, A.; Yu, S.-H.; Müller, J.-O.; Antonietti, M.: A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. In: *Chemistry of Materials*, 19(17):4205-4212, 2007.
19. Titirici, M.-M.; Thomas, A.; Antonietti, M.: Replication and coating of silica templates by hydrothermal carbonization. In: *Advanced Functional Materials*, 17(6):1010-1018, 2007.
20. Zhao, L.; Baccile, N.; Gross, S.; Zhang, Y.; Wei, W.; Sun, Y.; Antonietti, M.; Titirici, M.-M.: Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives. In: *Carbon*, 48(13):3778-3787, 2010.
21. Zhao, L.; Bacsik, Z.; Hedin, N.; Wei, W.; Sun, Y.; Antonietti, M.; Titirici, M.-M.: Carbon dioxide capture on Amine-Rich carbonaceous materials derived from glucose. In: *ChemSusChem*, 3(7):840-845, 2010.
22. Zhao, L.; Chen, X.; Wang, X.; Zhang, Y.; Wei, W.; Sun, Y.; Antonietti, M.; Titirici, M.-M.: One-Step solvothermal synthesis of a carbon@ TiO₂ dyade structure effectively promoting visible-Light photocatalysis. In: *Advanced Materials*, 22(30):3317-3321, 2010.
23. Garrote, G.; Domínez, H.; Parajó, J. C.: Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. In: *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57(3):191-202, 1999.
24. Titirici, M.-M.; Thomas, A.; Antonietti, M.: Back in the black: Hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem?. In: *New Journal of Chemistry*, 31(6): 787-789, 2007.
25. Bobleter, O.: Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. In: *Progress in Polymer Science*, 19(5):797-841, 1994.

26. Lu, X.; Pellechia, P. J.; Flora, J. R. V.; Berge, N. D.: Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. In: *Bioresource Technology*, 138:180-190, 2013.
27. Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.: Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. In: *Energy Fuels*, 25(4):1802-1810, 2011.
28. Yokokawa, C.; Kajiyama, S.; Takegami, Y.: Studies on the chemical structure of coal III - oxidative degradation of artificial coal. In: *Fuel*, 43:21-29, 1964.
29. Inoue, S.; Uno, S.; Minowa, T.: Carbonization of cellulose using the hydrothermal method. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 41(3):210-215, 2008.
30. Falco, C.; Baccile, N.; Titirici, M.-M.: Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. In: *Green Chemistry*, 13:3273-3281, 2011.
31. Reza, M. T.; Yan, W.; Uddin, M. H.; Lynam, J. G.; Hoekman, S. K.; Coronella, C. J.; Vásquez, V. R.: Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. In: *Bioresource Technology*, 139:161-169, 2013.
32. Reza, M. T.; Lynam, J. G.; Uddin, M. H.; Coronella, C. J.: Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. In: *Biomass and Bioenergy*, 49:86-94, 2013.
33. Yan, W.; Acharjee, T. C.; Coronella, C. J.; Vásquez, V. R.: Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. In: *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28:435-439, 2009.
34. Diakité, M.; Paul, A.; Jäger, C.; Pielert, J.; Mumme, J.: Chemical and morphological changes in hydrochars derived from microcrystalline cellulose and investigated by chromatographic, spectroscopic and adsorption techniques. In: *Bioresource Technology*, 150:98-105, 2013.
35. Minowa, T.; Fang, Z.; Ogi, T.; Várhegyi, G.: Decomposition of cellulose and glucose in hot-compressed water under catalyst-free conditions. In: *Journal of chemical engineering of Japan*, 31:131-134, 1998.
36. Lynam, J. G.; Coronella, C. J.; Yan, W.; Reza, M. T.; Vasquez, V. R.: Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal: carbonization of lignocellulosic biomass. In: *Bioresource Technology*, 102(10):6192-6199, 2011.
37. Reza, M. T.; Becker, W.; Sachsenheimer, K.; Mumme, J.: Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. In: *Bioresource Technology*, 161:91-101, 2014.
38. Bobleter, O.; Bonn, G.: The hydrothermolysis of cellobiose and its reaction-product D-glucose. In: *Carbohydrate Research*, 124(2):185-193, 1983.
39. Berl, E.; Schmidt, A.: Über die Entstehung der Kohlen. III. Die Inkohlung von Harzen und Wachsen in neutralem Medium. In: *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 493(1):124-135, 1932.

40. Reza, M. T.; Lynam, J. G.; Vasquez, V. R.; Coronella, C. J.: Pelletization of biochar from hydrothermally carbonized wood. In: *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31(2):225-234, 2012.
41. Funke, A.; Reeb, F.; Kruse, A.: Experimental comparison of hydrothermal and vapothermal carbonization. In: *Fuel Processing Technology*, 115:261-269, 2013.
42. van Dam, H. E.; Kieboom, A. P. G.; van Bekkum, H.: The conversion of fructose and glucose in acidic media: Formation of hydroxymethylfurfural. In: *Starch-Stärke*, 38(3):95-101, 1986.
43. Becker, R.; Dorgerloh, U.; Paulke, E.; Mumme, J.; Nehls, I.: Hydrothermal carbonization of biomass: Major organic components of the aqueous phase. In: *Chemical Engineering & Technology*, 37(3):511-518, 2014.
44. Titirici, M.-M.; Antonietti, M.; Baccile, N.: Hydrothermal carbon from biomass: A comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. In: *Green Chemistry*, 10:1204-1212, 2008.
45. Sevilla, M.; Fuertes, A. B.: The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. In: *Carbon*, 47(9):2281-2289, 2009.
46. Baccile, N.; Laurent, G.; Babonneau, F.; Fayon, F.; Titirici, M.-M.; Antonietti, M.: Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS ¹³C NMR investigations. In: *Journal of Physical Chemistry C*, 113(22):9644-9654, 2009.
47. Sevilla, M.; Fuertes, A. B.: Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. In: *Chemistry—A European Journal*, 15(16):4195-4203, 2009.
48. Könnecke, H.-G.; Leibnitz, E.: Zur Kenntnis der Druckinkohlung von Braunkohlen in Gegenwart von Wasser. II. In: *Journal für Praktische Chemie*, 1(3):200-208, 1955.
49. Bergius, F.: Chemical reactions under high pressure. Nobel lectures, chemistry, 1922-1941. 1966, 244-276.
50. Könnecke, H.-G.; Freund, W.: Die Veränderung des Lignins und seiner Kapillarstruktur unter den Bedingungen der Druckinkohlung in Gegenwart von Wasser. In: *Journal für praktische Chemie*, 4:46-53, 1959.
51. Sun, X.; Li, Y.: Colloidal carbon spheres and their Core/Shell structures with Noble-Metal nanoparticles. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 43(5):597-601, 2004.
52. Berl, E.; Schmidt, A.: Über die Entstehung der Kohlen. V. Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in alkalischem Medium. In: *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 496(1):283-303, 1932.
53. Cui, X.; Antonietti, M.; Yu, S.-H.: Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates. In: *Small*, 2(6):756-759, 2006.
54. Belusa, T.; Funke, A.; Behrendt, F.; Ziegler, F. (2010): Hydrothermale Karbonisierung und energetische Nutzung von Biomasse - Möglichkeiten und Grenzen. In: Fachagentur

- Nachwachsende Rohstoffe (Hrsg.): Gülzower Fachgespräche. Hydrothermale Carbonisierung. Band 33. Hürth: Media Cologne Kommunikationsmedien GmbH. 42-54.
55. Yan, W.; Hastings, J. T.; Acharjee, T. C.; Coronella, C. J.; Vásquez, V. R.: Mass and energy balances of wet torrefaction of lignocellulosic biomass. In: *Energy Fuels*, 24(9):4738-4742, 2010.
 56. Mumme, J.; Eckervogt, L.; Pielert, J.; Diakité, M.; Rupp, F.; Kern, J.: Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. In: *Bioresource Technology*, 102:9255-9260, 2011.
 57. Yao, C.; Shin, Y.; Wang, L.-Q.; Windisch, C. F.; Samuels, W. D.; Areyy, B. W.; Wang, C.; Risen, W. M.; Exarhos, G. J.: Hydrothermal dehydration of aqueous fructose solutions in a closed system. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(42):15141-15145, 2007.
 58. Titirici, M.-M.; Antonietti, M.: Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. In: *Chemical Society Reviews*, 39:103-116, 2010.
 59. Inoue, S.; Hanaoka, T.; Minowa, T.: Hot compressed water treatment for production of charcoal from wood. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35(10):1020-1023, 2002.
 60. Serikawa, R. M.; Funazukuri, T.; Wakao, N.: Oil conversion of vinasse with high-density water. In: *Fuel*, 71:283-287, 1992.
 61. Ramke, H.-G.; Blöhse, D.; Lehmann, H. J.; Antonietti, M.; Fettig, J. (2010): Machbarkeitsstudie zur Energiegewinnung aus organischen Siedlungsabfällen durch Hydrothermale Carbonisierung. Hörter: Deutsche Bundesstiftung Umwelt.
 62. Poerschmann, J.; Baskyr, I.; Weiner, B.; Koehler, R.; Edwitschka, H.; Kopinke, F.-D.: Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater. In: *Bioresource Technology*, 133:581-588, 2013.
 63. Funke, A.; Mumme, J.; Koon, M.; Diakité, M.: Cascaded production of biogas and hydrochar from wheat straw: Energetic potential and recovery of carbon and plant nutrients. In: *Biomass and Bioenergy*, 58:229-237, 2013.
 64. Bergius, F.: Neue Methode zur Verarbeitung von Mineralöl und Kohle. In: *Angewandte Chemie*, 34(53):341-347, 1921.
 65. Berl, E.; Schmidt, A.: Über die Entstehung der Kohlen. IV. Die Verschmelzung der künstlichen Kohlen. In: *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 493(1):135-152, 1932.
 66. Schmidt, E.; Atterer, M.: Zur Kenntnis der Huminsubstanzen. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 60(7):1671-1679, 1927.
 67. Revatec GmbH: Verfahren und Vorrichtung zur Carbonisierung von Biomasse mit Dampfsteuerung. Europäisches Patentamt. EP 2 410 035 A1, Anmeldedatum: 21.07.2010.
 68. Asmus, S.; Thielemann, T. (2009): Entstehung, Lagerstätten, Hauptförderländer. In: Stoll, R. D.; Niemann-Delius, C.; Drebenstedt, C.; Müllensiefen, K. (Hrsg.): Der

- Braunkohlentagebau: Bedeutung, Planung, Betrieb, Technik, Umwelt. Berlin: Springer, 5-10.
69. R. Dones, C. Bauer, R. Bolliger, B. Burger, F. Emmenegger, R. Frischnecht, M. Tuchschnid. Sachbilanzen von Energiesystemen. Final report ecoinvent, 2007, Nr. 6.
 70. van Krevelen, D. W.; Schuyer, J. (1957): Coal Science: Aspects of Coal Constitution. Amsterdam: Elsevier.
 71. Spliethoff, H. (2000): Verbrennung fester Brennstoffe zur Strom- und Wärmeerzeugung: Verfahren und Stand der Technik-Wirkungsgrad, Betrieb, Emissionen und Reststoffe. VDI-Berichte Nr. 443. Düsseldorf: VDI.
 72. Obernberger, I. (1998): Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen. Unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente. 3. korrigierte Auflage. Band 1. Graz: dbv.
 73. Schuhmacher, J. P.; Huntjens, F. J.; van Krevelen, D. W.: Chemical structure and properties of coal XXVI—studies on artificial coalification. In: *Fuel*, 39:223-234, 1960.
 74. Schwark, J.; Spantig, A.; Rehm, M.; Staude, S. (2013): Charakterisierung der Produktströme und deren Auswirkungen auf die Verfahrenstechnik. In: Deutsche Bundesstiftung Umwelt (Hrsg.): Hydrothermale Carbonisierung von Biomasse. Ergebnisse und Perspektiven. Band 87. Göttingen: Erich Schmidt, 69-82.
 75. Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H. (2009): Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. 2. Auflage. Berlin [u.a.]: Springer.
 76. Mojtahedi, W.; Backman, R.: The fate of sodium and potassium in the pressurised fluidised-bed combustion and gasification of peat. In: *Journal of the Institute of Energy*, 62(453):189-196, 1989.
 77. Vetter, A. (2001): Qualitätsanforderungen an halmgutartige Bioenergieträger hinsichtlich der energetischen Verwertung. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (Hrsg.): Gülzower Fachgespräche. Energetische Nutzung von Stroh, Ganzpflanzengetreide und weiterer halmgutartiger Biomasse. Stand der Technik und Perspektiven für den ländlichen Raum. Band 17. Rostock: tangram documents, 36-50.
 78. BIOS BIOENERGIESYSTEME GmbH. letzter Zugriff: 1.5.2013, <http://www.bios-bioenergy.at/>.
 79. Wagner-Lohse, G.; Vetter, D.; Bräkow, D. (2013): Thermo-chemische Biomassevergasung. Großräschen: FEE.
 80. Deutsches BiomasseForschungsZentrum: Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse. Zwischenbericht März, 2011.
 81. Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahnen (2011): Bericht. Biogas-Monitoringbericht 2011. letzter Zugriff: 1.5.2013, http://www.bundesnetzagentur.de/SharedDocs/Downloads/DE/Allgemeines/Bundesnetzagentur/Publikationen/Berichte/2011/BioGasMonitoringbericht2011pdf.pdf?__blob=publicationFile&v=2.

82. Jansen-Minßen, F (2012): Nährstoffanfall- und Nährstoffströme im Emsland. Geplante Überwachung und Steuerung eines komplexen Systems. Auf: 12. Forum Emsländischer Landwirte 2012.
83. Deutsches Maiskomitee e.V. (DMK): Gesamtviehdichte je Hektar landwirtschaftliche Nutzfläche. letzter Zugriff: 12.03.2012, <http://www.maiskomitee.de/web/intranetHomepages.aspx?hp=1cda1c23-2b24-9e5a-c933-4123c7bb200a>.
84. Masiá, A. A. T.; Buhre, B. J. P.; Gupta, R. P.; Wall, T. F.: Characterising ash of biomass and waste. In: *Fuel Processing Technology*, 88(11-12):1071-1081, 2007.
85. Skrabal, P. M. (2009): Spektroskopie. Eine Methodenübergreifende Darstellung vom UV- bis zum NMR-Bereich. Zürich: vdf Hochschulverlag AG.
86. Leinweber, P.; Wehner, A.; Schulten, H. R. (2001): Qualitätsbeurteilung von Komposten aus Bioabfällen mit klassischen biologischen und chemischen sowie mit modernen spektroskopischen Methoden. In: ATV-Handbuch; Loll, U. (Hrsg.): Mechanische und biologische Abfallbehandlung. Berlin: Verlag Ernst, 493-515.
87. ChemgaPedia: Einführung in die Interpretation von IR- und Raman-Spektren. Internet. Format: [http.](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/allg_interpretation.vlu.html) letzter Zugriff: 1.9.2014, http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/allg_interpretation.vlu.html.
88. van Bochove, E.; Couillard, D.; Schnitzer, M.; Schulten, H.-R.: Pyrolysis-field ionization mass spectrometry of the four phases of cow manure composting. In: *Soil Science Society of America Journal*, 60(6): 1781-1786, 1996.
89. Funke, A.; Ziegler, F.: Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass. In: *Bioresource Technology*, 102:7595-7598, 2011.
90. Styczynski, Z. A.; Stötzer, M.; Lombardi, P. A.(2014): Anhang L: Diagramme und Tabellen. In: Grote, K.-H.; Feldhusen, J. (Hrsg.): Dubbel. Taschenbuch für den Maschinenbau. 24. Auflage. Berlin: Springer, M75-M76.
91. Karl Kurt Juchheim: Produktkatalog. Internet. Format: PDF. letzter Zugriff: 27.9.2016. <http://docplayer.org/13462797-Produktkatalog-reaktionskessel-fuer-druck-und-vakuum-kesselpositionierungen-ruehrverschluesse-ruehrwerksantriebe-thermostate-und-regelgeraete.html>.
92. Ramzi, H. (2013): Entwicklung eines standardisierten Ablaufs zur analytischen Bewertung von Produkten aus der Carbonisierung. Masterarbeit.
93. Schulten, H.-R.: Pyrolysis and soft ionization mass spectrometry of aquatic / terrestrial humic substanzen and soils. In: *Journal of Analytic and Applied Pyrolysis*, 12(2): 149-186, 1987.
94. Schwark, J.: Strom aus Biomasse. In: *Schornsteinfeger. Fachzeitschrift des Zentralverbandes Deutscher Schornsteinfeger e.V.. Gewerkschaftlicher Fachverband*, 3: 8-11, 2014.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1:	Szenarien der globalen Erderwärmung; A2: Regionale Wirtschaftsentwicklung; A1B: Hohes Wachstum; B1: Regionale Nachhaltigkeit (entn. aus [1]).....	2
Abb. 1-2:	Inkohlungsdiagramm nach van Krevelen (roter Pfeil - natürlicher Inkohlungsverlauf).....	4
Abb. 2-1:	Inkohlung von Hexose und Pentose (entn. aus [44]).....	8
Abb. 2-2:	Schematischer Verlauf der Carbonisierung von Glucose zu einer aromatischen Struktur (entn. aus [47])	9
Abb. 2-3:	FT-IR-Spektrum von Cellulose (a) und carbonisierter Cellulose bei 210 °C (b), 220 °C (c) und 250 °C (d) (entn. aus [45]).....	15
Abb. 2-4:	Vollständig (c-f) und nicht vollständig (a,b) umgewandelte Cellulose: (a) Cellulose, (b) 210 °C/40 gL ⁻¹ , (c) 220 °C/40 g L ⁻¹ , (d) 230 °C/gL ⁻¹ , (e) 250 °C/g L ⁻¹ , (f) 250 °C/160 g L ⁻¹ (entn. aus [45]).....	18
Abb. 2-5:	Schema der Bildung einer Ascheablagerung an einem Wärmeübertrager (entn. aus [72]); g - gasförmig	23
Abb. 2-6:	Verschiedene Feuerungsvarianten für Biobrennstoffe und deren Leistungsbereiche sowie die typisch eingesetzten Brennstoffe (entn. aus [75])	31
Abb. 2-7:	Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema des Versuchsaufbaus	37
Abb. 2-8:	Schnittdarstellung des Reaktionskessels (entn. aus [91]).....	38
Abb. 2-9:	Vergleich der HTC- und VTC-Versuchsstände.....	39
Abb. 3-1:	Links: Gesamtviehdichte je Hektar landwirtschaftliche Nutzfläche in GVE6/ha [82]; Rechts: Installierte Leistung von Biogasanlagen (BGA) je landwirtschaftlicher Fläche (LF) [kW _{el} /1.000 ha LF]; Stand: 01/2011 [83]	46
Abb. 3-2:	Struktur des verwendeten Gärrests; hier nach der Trocknung bei 105 °C	49
Abb. 3-3:	Vergleich des HTC- (rot) und VTC- (blau) Temperaturprofils: 225 °C über die Haltephase von 60 min	52
Abb. 3-4:	Vergleich des HTC- (rot) und VTC- (blau) Temperaturprofils: 225 °C über die Haltephase von 120 min	53
Abb. 3-5:	Vergleich des HTC- (rot) und VTC- (blau) Temperaturprofils: 225 °C über die Haltephase von 240 min	54

Abb. 4-1:	Mittelwerte der Trockensubstanzgehalte (TS-Gehalte) mit den Standardabweichungen im Vergleich (n = 9); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin	58
Abb. 4-2:	Massebezogener Verbleib der organischen Trockensubstanz im Feststoff mit Standardabweichungen im Vergleich (n = 9); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin	61
Abb. 4-3:	Aschegehalte mit den Standardabweichungen im Vergleich (n = 9); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin	64
Abb. 4-4:	Ascheabnahme im Feststoff mit Standardabweichung im Vergleich (n = 9); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin	64
Abb. 4-5:	Anteil der flüchtigen Bestandteile mit den Standardabweichungen im Vergleich (n = 9); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin	68
Abb. 4-6:	Gemeinsame Darstellung des Cfix, der flüchtigen Bestandteile und der Aschegehalte (hier als Asche bezeichnet) mit den Standardabweichungen	69
Abb. 4-7:	Erhalt der Spurenelemente im Vergleich zum Verbleib der Trockensubstanz im Feststoff (hier als „Masseerhalt“ bezeichnet) (n = 2); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied zum Verbleib der organischen Trockensubstanz im Feststoff (kurz „Massenerhalt“) hin	73
Abb. 4-8:	Darstellung einer optischen Auswertung des Ascheschmelzverhaltens [74]	77
Abb. 4-9:	Vergleich des Ascheschmelzverhaltens der verschiedenen Mischproben (n = 3)	78
Abb. 4-10:	Vergleich der wasser- und aschefreien (waf) Brennwerte mit Angabe der Standardabweichung sowie der Brennwertsteigerung (n = 9) ; verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin	80
Abb. 4-11:	Elementarzusammensetzung des Eduktes und der Produkte (aschefrei) (n = 9)	82
Abb. 4-12:	Vergleich des massebezogenen Verbleibs der Hauptelemente im Feststoff hinsichtlich der Prozesse HTC und VTC sowie der Haltezeit (n = 9); verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin	83
Abb. 4-13:	Darstellung der atomaren Verhältnisse im van-Krevelen-Diagramm mit den Verläufen zur Demethanisierung, Dehydratisierung und Decarboxylierung	85
Abb. 4-14:	Übersicht über ausgewählte HTC-Versuche (entn. aus [54])	86

Abb. 4-15:	FT-IR-Spektrum des Eduktes	88
Abb. 4-16:	FT-IR-Spektrum von Lignin	88
Abb. 4-17:	FT-IR-Spektrum von Cellulose	89
Abb. 4-18:	FT-IR-Spektrum von Hemicellulose	89
Abb. 4-19:	FT-IR-Spektrum des Produktes aus der VTC nach 60 Minuten Haltezeit	91
Abb. 4-20:	FT-IR-Spektrum des Produktes aus der HTC nach 60 Minuten Haltezeit	91
Abb. 4-21:	FT-IR-Spektrum des Produktes aus der VTC nach 240 Minuten Haltezeit	92
Abb. 4-22:	FT-IR-Spektrum des Produktes aus der HTC nach 240 Minuten Haltezeit	92
Abb. 4-23:	FT-IR-Spektren des Eduktes und der Produkte im Vergleich: blau – Edukt, lila – VTC 60, grün – HTC 60, hellblau – VTC 240, rot – HTC 240.	94
Abb. 4-24:	Schema des Versuchsaufbaus für die Pyrolyse-Feldionisations-Massenspektroskopie (Py-FIMS) (entn. aus [93])	95
Abb. 4-25:	Ionenintensität in Abhängigkeit von dem Masse-Ladungs-Verhältnis m/z sowie von der Temperatur mit Angabe der relevantesten Peaks für das Edukt	96
Abb. 4-26:	Ionenintensität in Abhängigkeit vom Masse-Ladungs-Verhältnis m/z sowie von der Temperatur mit Angabe der relevantesten Peaks der Produkte aus der HTC und VTC nach 240 Minuten Haltezeit	98
Abb. 4-27:	Zusammensetzung der Proben mit Darstellung der Standardabweichung ($n = 3$) der Stoffklassen EX1 bis 12 inklusive der Ergebnisse des T-Tests mit $p < 0,05$; verschiedene Buchstaben weisen auf einen Unterschied hin	99
Abb. 4-28:	Thermogramme der drei Proben für die Stoffgruppe EX 2 (Phenole und Ligninmonomere)	100
Abb. 4-29:	FE-REM-Aufnahmen der Proben (a und b: Edukt; c: Produkte HTC, 60 min.; d: Produkt VTC, 60 min.; e: Produkt HTC, 240 min; f: Produkt VTC, 240 min.)	102
Abb. 5-1:	Inkohlungsdiagramm nach van Krevelen. Zusätzlich eingetragen sind die atomaren Verhältnisse der untersuchten Kohlen	107
Abb. 5-2:	Vergleich des Eduktes sowie der Produkte mit herkömmlichen Kohlen anhand des fixen Kohlenstoffs, der flüchtigen Bestandteile und der Asche im tertiären System (entn. aus [71] und um eigene Daten ergänzt)	108

Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1:	bruttostromerzeugung Deutschland (entn. aus [3]); * vorläufige Angaben, ** Erzeugung aus biogenem Anteil des Hausmülls (ca. 50 %)	3
Tab. 2-1:	Wasserstoff- (γ_H) und Kohlenstoffanteile (γ_C) der Produkte verschiedener Carbonisierungsversuche bei 340 °C und variabler Zeit (Versuche zwischen 1910 und 1913 durchgeführt; entn. aus [4])	7
Tab. 2-2:	Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die künstliche Inkohlung.....	12
Tab. 2-3:	Übersicht über berechnete (*) und gemessene (**) Reaktionsenthalpien der hydrothermalen Carbonisierung.....	13
Tab. 2-4:	Verbindungen und ihr Einfluss auf die Verbrennungsführung (A), Emissionen (B) und Ascheverwertung (C) [77].....	24
Tab. 2-5:	Übersicht über Hersteller von Biomassevergasungsanlagen sowie den Leistungsbereich der Anlagen.....	28
Tab. 2-6:	„Entwicklung des Anlagenbestandes von Holzvergasungsanlagen in Deutschland“ [80].....	29
Tab. 2-7:	Vor- und Nachteile der Rostfeuerung (Entn. aus [72] und ergänzt)	32
Tab. 2-8:	Vor- und Nachteile der stationären und zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung (Entn. aus [72] und ergänzt).....	33
Tab. 2-9:	Vor- und Nachteile der Staubfeuerung (Entn. aus [42] und ergänzt)	34
Tab. 2-10:	Gegenüberstellung konventioneller Feuerungstechnologien und ihre Anforderungen an den Brennstoff (Teil 1)	35
Tab. 2-11:	Gegenüberstellung konventioneller Feuerungstechnologien und ihre Anforderungen an den Brennstoff (Teil 2)	36
Tab. 2-12:	Stückliste des Versuchsstandes, Teil 1	40
Tab. 2-13:	Stückliste des Versuchsstandes, Teil 2	41
Tab. 3-1:	Verwendete Analyseparameter und deren Ziel (Teil 1)	42
Tab. 3-2:	Verwendete Analyseparameter und deren Ziel (Teil 2)	43
Tab. 3-3:	Entwurf der Auswertungsmatrix, Teil 2, in der Unterschiede zwischen den Verfahren vermerkt werden: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X	44

Tab. 3-4:	"Mittlerer Substratmix in Biogasanlagen bezogen auf die installierte elektrische Anlagenleistung" (entn. aus [80])	45
Tab. 3-5:	Versuchsplan mit Angabe der gesamten Anzahl an Analysen je Versuch ohne Beprobung der Biomasse (kurz: Analysen)	48
Tab. 3-6:	Daten der Temperaturprofile inkl. der mittleren Steigungen	55
Tab. 4-1:	Auswertung der TS-Gehalte; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X	59
Tab. 4-2:	Auswertung des auf die Masse bezogenen Verbleibs der organischen Substanz im Feststoff; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X	62
Tab. 4-3:	Auswertung des Aschegehaltes und der Ascheabnahme; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X ...	66
Tab. 4-4:	Auswertung der flüchtigen Bestandteile und der brennbaren Bestandteile; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X	68
Tab. 4-5:	Darstellung der Gehalte an Spurenelementen [mg/kg] nach ICP-MS	72
Tab. 4-6:	Vergleich der Aschezusammensetzung von Mischproben (n = 2) mit herkömmlichen Brennstoffen (Angaben in [Ma.-%])	75
Tab. 4-7:	Auswertung der Spurenelemente; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X	76
Tab. 4-8:	Auswertung des Aschschmelzverhaltens; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X	79
Tab. 4-9:	Auswertung der Brennwerte; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X	80
Tab. 4-10:	Auswertung des massebezogenen Verbleibs der Hauptelemente im Feststoff; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X	83
Tab. 4-11:	Auswertung des Reaktionsverlaufs; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X	85
Tab. 4-12:	Auswertung der FT-IR-Untersuchung; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X	94

Tab. 4-13:	Auswertung der Py-FIMS-Untersuchungen; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X	100
Tab. 4-14:	Auswertung der FE-REM –Untersuchungen; Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X	101
Tab. 5-1:	Matrixauswertung (Übersicht über die Ergebnisse: Teil 1); Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X .	104
Tab. 5-2:	Matrixauswertung (Übersicht über die Ergebnisse: Teil 2); Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X .	105
Tab. 5-3:	Matrixauswertung (Übersicht über die Ergebnisse: Teil 3); Zwischen den Verfahren: kein signifikanter Unterschied = O; signifikanter Unterschied = X .	106
Tab. 5-4:	Vergleich der Produkte aus HTC und VTC nach 240 Minuten Haltezeit mit herkömmlichen Brennstoffen hinsichtlich der Zusammensetzung (mit Daten für Holz, Torf und Kohlen aus [89]).....	110

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

1. BImSchV	Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen - 1. BImSchV)
Abb.	Abbildung
AISI	American Iron and Steel Institute
Bzw.	Beziehungsweise
ca.	Circa
cal	Kalorie
C _{fix}	Differenz zwischen der trockenen Probe und den flüchtigen Bestandteilen sowie den mineralischen Anteilen
DBFZ	Deutsches Biomasseforschungszentrum
DN	Nennweite
DT	Erweichungstemperatur
EEG	Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz – EEG)
el	Elektrisch
Entn.	Entnommen
EX	Stoffgruppe
FE REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop
FL (des R&I-Schema)	Durchfluss mit unterem Grenzwert
FS	Feuchtsubstanz
FT	Fließtemperatur
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
g	Gasförmig
Ggf.	gegebenenfalls
Gt	Gigatonne
GVE	Großvieheinheit
H (des R&I-Schema)	Oberer Grenzwert (offen)

H/C	atomares Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff
HT	Halbkugeltemperatur
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LF	Landwirtschaftliche Fläche
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
Ma. %	Massenprozent
Mrd.	Milliarde
n	Replikationszahl
NaWaRo	Nachwachsende Rohstoffe
O	Kein signifikanter Unterschied
org.	Organisch
PIR (des R&I-Schema)	Druckanzeige mit Speicherung
PN	Nenndruck
PTFE	Polytetrafluorethylen
Py-FIMS;	Pyrolyse-Feldionisations-Massenspektroskopie
R&I-Schema	Rohrleitungs- und Instrumentenschema
ST	Sphärische Temperatur
TA-Luft	Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft)
Tab.	Tabelle
TC (des R&I-Schema)	Temperaturregelung
th	Thermisch
TIC (des R&I-Schema)	Temperaturanzeige mit Regelung
TM	Trockenmasse
TR (des R&I-Schema)	Temperaturspeicherung
TS	Trockensubstanz

VTC	Vapothermale Cabonisierung
Waf	Wasser- und aschefrei
Wf	Wasserfrei
X	signifikanter Unterschied

Chemische Elemente und Verbindungen

Al_2O_3	Aluminiumoxid
BaO	Bariumoxid
C	Kohlenstoff
Ca	Calcium
CaO	Calciumoxid
Cd	Cadmium
CH	Methingruppe
CH_4	Methan
Cl	Chlor
Cl_2	Molekularer Chlor
CO_2	Kohlendioxid
COOH	Carboxygruppe
Cu	Kupfer
F	Fluor
Fe	Eisen
Fe_2O_3	Eisen(II)-oxid
Fe_3O_4	Eisen(III)-oxid
FeCl_2	Eisen(II)-chlorid
FeS	Eisensulid
H	Wasserstoff
H_2O	Wasser
HCl	Chlorwasserstoff
HF	Fluorwasserstoff
HMF	Hydroxymethylfurfural
K	Kalium
K_2O	Kaliumoxid
K_2SO_4	Kaliumsulfat
KBr	Kaliumbromid

KCl	Kaliumchlorid
Mg	Magnesium
MgO	Magnesiumoxid
Mn	Mangan
MnO	Manganoxid
N	Stickstoff
N ₂	molekularer Stickstoff
N ₂ O	Distickstoffmonoxid
Na	Natrium
Na ₂ O	Natriumoxid
NO _x	Stickoxide
O	Sauerstoff
O ₂	Molekularer Sauerstoff
OH	Hydroxygruppe
P ₂ O ₅	Phosphorpentoxid
Pb	Blei
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
S	Schwefel
Si	Silicium
SiO ₂	Siliciumdioxid
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid
SO _x	Schwefeloxide
TiO ₂	Titandioxid
V ₂ O ₅	Vanadiumpentoxid
W	Wolfram
Zn	Zink

Anhang

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

